



TESIS - SK092402

**PENAMBAHAN POLIETERIMIDA PADA MEMBRAN
KOMPOSIT KITOSAN/ZEOLIT-A UNTUK
MENINGKATKAN KINERJA MEMBRAN *PROTON
EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL* (PEMFC)**

FITRI KURNIA SARI
1411 201 204

DOSEN PEMBIMBING
NURUL WIDIASTUTI, M.Si., Ph.D

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN KIMIA NONHAYATI
JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2014



THESIS - SK 092402

**THE ADDITION OF POLYETHERIMIDE IN COMPOSITE
MEMBRAN CHITOSAN/ZEOLITE-A FOR INCREASE
PERFORMANCE OF PROTON EXCHANGE MEMBRANE
FUEL CELL (PEMFC)**

FITRI KURNIA SARI
NRP. 1411 201 204

SUPERVISOR
NURUL WIDIASTUTI, M.Si., Ph.D

MASTER PROGRAM
INORGANIC CHEMISTRY
CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2014

LEMBAR PENGESAHAN TESIS

Tesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Sains (M.Si)

Di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

Oleh:

Fitri Kurnia Sari.

NRP. 1411 201 204

Tanggal Ujian : 8 Agustus 2014

Periode Wisuda : September

Disetujui Oleh:

1. Nurul Widiastuti, M.Si., Ph.D. (Pembimbing)
NIP. 19710425 199412 2 001
2. Dr. Ir. Endah Mutiara, MP., M.Si. (Penguji)
NIP. 19560102 198502 2 001
3. Drs. Lukman Atmaja, M.Si., Ph.D. (Penguji)
NIP. 19610816 198903 1 001
4. Prof. Dr. Surya Rosa Putra, MS. (Penguji)
NIP. 19630928 198803 1 001

Direktur Program Pascasarjana



Prof. Dr. Ir. Adi Soeprijanto, MT.
NIP. 19640405 1999002 1 001

PENAMBAHAN POLIETERIMIDA PADA MEMBRAN KOMPOSIT KITOSAN/ZEOLIT-A UNTUK MENINGKATKAN KINERJA MEMBRAN *PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL* (PEMFC)

Nama Mahasiswa : Fitri Kurnia Sari
NRP : 1411201204
Jurusan : Kimia
Pembimbing : Nurul Widiastuti, M.Si., Ph.D

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk meningkatkan kinerja membran kitosan/zeolit-A, untuk *proton exchange membrane fuel cell* dengan penambahan polieterimida pada variasi konsentrasi 16%, 19%, 22% dan 25%. Penambahan polieterimida dapat meningkatkan sifat mekanik, ketahanan suhu saat operasi, transport proton dan meminimalkan dehidrasi. Variasi suhu operasi pada penelitian ini adalah 60⁰C dan 80⁰C. Membran yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan spektroskopi infra-merah, *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS), *Thermogravimetri Analysis* (TGA), *Scanning Electron Microscopy* (SEM), dan uji tarik. Berdasarkan analisa yang sudah dilakukan membran kitosan/zeolit-A, dapat bekerja maksimal pada penambahan konsentrasi polieterimida 25%. Membran komposit dengan konsentrasi PEI 25% memiliki nilai konduktivitas proton sebesar 92,16 x 10⁻³ S/cm pada suhu 80⁰C.

Kata Kunci: kitosan, zeolit-A, Polieterimida (PEI) dan *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC)

THE ADDITION OF POLYETHERIMIDE IN COMPOSITE MEMBRAN CHITOSAN/ZEOLITE-A FOR INCREASE PERFORMANCE OF PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL (PEMFC)

Name : Fitri Kurnia Sari
NRP : 1411201204
Department : Chemistry
Advisory Lecturer : Nurul Widiastuti, M.Si., Ph.D.

ABSTRACT

The purpose of this research is to improve the performance of chitosan/zeolite-A membrane for proton exchange membrane fuel cell by addition of Polyetherimide (PEI) at varians 16%, 19%, 22% and 25%. Hypothesis of this research that addition of polyetherimide (PEI) to chitosan/zeolite-A membrane will enhance mechanical properties, thermostability during operation, transport proton and decrease hydration level of the membrane. The resulted membrane was characterized by using infrared spectroscopy, Electrochemical Impendence Spectroscopy (EIS), Thermogravimetri (TGA), Scanning Electron Microscopy (SEM), and tensile test. The analysis of membrane chitosan/zeolite-A by Polyetherimide showed that PEI 25% have proton conductivity $92,16 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ at 80°C .

Keyword : Chitosan, zeolite-A, Polyetherimide and Proton Exchange Membrane Fuel Cell.

KATA PENGANTAR

Syukur alhamdulillah atas kehadiran Allah SWT yang telah memberikan rahmat, hidayah dan segala kemudahan-Nya, sehingga kami dapat menyelesaikan proposal penelitian kami yang berjudul “Penambahan Polieterimida Pada Membran Komposit Kitosan/Zeolit A Untuk Meningkatkan Kinerja Membran *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*”

Tesis ini disusun untuk melengkapi salah satu syarat dalam menyelesaikan studi pada Program S-2 Jurusan Kimia FMIPA Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Naskah tesis ini dapat terselesaikan dengan adanya kerja sama dari berbagai pihak. Oleh karena itu, kami mengucapkan terimakasih kepada:

1. Nurul Widiastuti, M.Si, Ph.D., selaku dosen pembimbing yang senantiasa sabar memberikan bimbingan, nasehat, saran, arahan dan selalu memberikan motivasi dalam penyelesaian naskah tesis ini.
2. Dr. Fahimah Martak, M.Si., selaku dosen pembimbing akademik yang telah banyak memberikan bimbingan dan arahan selama menempuh pendidikan di Jurusan Kimia FMIPA Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
3. Prof. Dr. Mardi Santoso selaku Kepala Prodi Magister Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
4. Hamzah Fansuri, M.Si., Ph.D, selaku Ketua Jurusan Kimia FMIPA Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
5. Seluruh dosen dan karyawan Jurusan Kimia, FMIPA-ITS yang senantiasa membantu serta memberikan arahan dalam bidang akademik maupun non akademik.
6. Teman-teman Program Pascasarjana Kimia angkatan 2011 - 2012 dan semua pihak yang telah berpartisipasi dalam penyelesaian tesis ini.

Penulis menyadari bahwa dalam penulisan tesis masih jauh dari kesempurnaan. Segala macam saran dan kritik yang membangun dari semua pihak sangat penulis harapkan demi kesempurnaan tesis ini, sehingga penelitian yang telah dilakukan dapat memberikan manfaat bagi semua pihak.

Surabaya, Juli 2014

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	ii
HALAMAN PENGESAHAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xiv
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Permasalahan.....	7
1.3 Batasan Permasalahan.....	7
1.4 Tujuan Penelitian.....	8
1.5 Manfaat Penelitian.....	8
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	9
2.1 <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i> (PEMFC).....	9
2.1.1 Mekanisme transpor proton pada elektrolit membran polimer.....	10
2.2 Material Membran Sel Bahan Bakar.....	11
2.3 Membran Kitosan untuk Aplikasi Sel Bahan Bakar.....	18
2.4 Zeolit.....	20
2.4.1 Komposit Membran Polimer dengan Zeolit.....	24
2.5 <i>Plastisizer</i> Polyetherimide (PEI).....	30
2.6 Karakterisasi Membran Komposit Kitosan/Zeorit A dengan <i>Binder</i> Polyetherimide.....	33
2.6.1 Fourier Transform Infra Red (FTIR).....	33
2.6.2 Difraksi Sinar-X (XRD).....	35
2.6.3 <i>Thermogravimetry</i> Analysis (TGA).....	36
2.6.4 <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM).....	37
2.6.5 Pengukuran konduktivitas proton menggunakan <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> (EIS)....	37
BAB 3 METODA PENELITIAN	39

3.1 Alat dan Bahan.....	39
3.1.1 Alat.....	39
3.1.2 Bahan.....	39
3.2 Prosedur Penelitian.....	39
3.2.1 Ekstraksi Kitin dari Limbah Kulit Udang.....	39
3.2.2 Transformasi Kitin Menjadi Kitosan (Deasetilasi)....	40
3.2.3 Sintesis Zeolit A.....	40
3.2.4 Pembentukan Membran Komposit Kitosan/Zeolit-A dengan Penambahan Polieterimida.....	41
3.2.5 Karakterisasi Membran Komposit Kitosan-Zeolit A dengan penambahan Polieterimida.....	42
3.2.5.1 Karakterisasi Membran Menggunakan FTIR.....	42
3.2.5.2 Pengukuran Konduktivitas Menggunakan <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> (EIS)...	43
3.2.5.3 <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM).....	43
3.2.5.4 <i>Thermogravimetry Analysis</i> (TGA).....	43
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN.....	45
4.1 Hasil Ekstraksi Kitosan dari Limbah Kulit Udang.....	45
4.2 Hasil Sintesis Zeolit-A.....	49
4.3 Hasil Pembentukan Membran Komposit Polieterimida dengan Kitosan/Zeolit-A.....	49
4.3.1 Hasil analisa membran komposit polieterimida dengan kitosan/zeolit –A menggunakan FTIR (<i>Fourier Transform Infra Red</i>).....	50
4.3.2 Hasil analisa hantaran dan konduktivitas proton pada membran komposit polieterimida dengan kitosan/zeolit-A.....	52
4.3.3 Hasil Analisa Penambahan Polieterimida Pada Membran kitosan/Zeolit-A menggunakan <i>Scanning</i> <i>Electron Microscopy</i> (SEM).....	55
4.3.4 Hasil Analisa Penambahan Polieterimida Pada Membran Kitosan/Zeolit-A menggunakan <i>Thermogravimetry</i> (TGA).....	58
BAB 5 KESIMPULAN.....	61
5.1 Kesimpulan.....	61
5.2 Saran.....	61
DAFTAR PUSTAKA.....	63
LAMPIRAN.....	71

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Judul Gambar	Hal
2.1	Ilustrasi mekanisme transpor proton pada membran polimer kitosan/P(AA-AMPS) (a) mekanisme <i>vehicular</i> dan (b) mekanisme Grotthus (Jiang, Zheng, Wu, Wang dkk, 2008).....	11
2.2	Struktur Nafion (Bardie, 2000).....	12
2.3	Skema yang menjelaskan proses pembentukan permukaan membran (sisi kiri) dan karakteristik morfologi membran (sisi kanan) (a). Lapisan SPPSU, (b). Layer SiO ₂ , (c). SPPSU dikompositkan dengan lapisan SiO ₂ (Lee, 2011).....	14
2.4	Morfologi komposit membran (sisi kiri=multilayer komposit, sisi kanan = <i>bulk</i> komposit): (a) dan(d) Foto FE-SEM, (b) dan (e) pendistribusian atom Si (bulatan-bulatan terang merupakan atom Si dari SiO ₂), (c) dan (f) ilustrasi pengaruh struktur pada multilayer dan <i>bulk</i> komposit membran terhadap transpor proton (Lee,2011).....	15
2.5	Kurva nilai konduktivitas proton terhadap suhu pada membran SPPSU, membran komposit <i>bulk</i> dan membran komposit multilayer (Lee, 2011).....	16
2.6	Kurva nilai konduktivitas proton terhadap waktu pada suhu 30 °C pada membran SPPSU, membran komposit multilayer dan membran komposit <i>bulk</i> (Lee, 2011).....	17
2.7	Struktur kitosan (Ma, 2012).....	18
2.8	Pengaruh kadar zeolit terhadap prosentase penyerapan air dan metanol pada membran hasil perpaduan khitosan/zeolit dengan berbagai tipe (Wang, 2008).....	20
2.9	Kerangka zeolit yang terdiri dari ikatan 4 atom O yang saling terhubung dengan 1 atom Si (Bell, 2001).....	21
2.10	Titik-titik terhubung membentuk unit pembangun sekunder zeolit. Angka dalam kurung bawah menunjukkan frekuensi terbentuknya SBU, sedangkan angka di sisi kiri atas dalam persegi panjang menunjukkan jumlah struktur zeolit yang tersusun dari unit-unit tersebut (Anibal, 2012).....	22
2.11	Tahapan pembentukan struktur zeolit (Byrappa, 2013).....	22

2.12	Mekanisme transformasi fasa padatan zeolit (Davis, 1992)	23
2.13	Mekanisme terbentuknya struktur zeolit LTA (Yamazaki, 2000).....	24
2.14	Grafik nilai proton konduktivitas terhadap suhu pada membran komposit polimer dengan berbagai tipe zeolit dan membran Nafion (Shanco, 2007).....	26
2.15	Skema mobilitas H^+ dan metanol pada membran komposit polimer zeolit (Libby, 2003).....	26
2.16	Konduktivitas proton pada membran komersial Nafion 117 (CN), recast Nafion (RN) dan membran komposit zeolit NaA/Nafion yang divariasikan konsentrasinya sebesar 5 wt%, 10 wt% dan 15 wt% (Li, 2007).....	27
2.17	Permeabilitas metanol pada membran komersial Nafion 117 (CN), recast Nafion (RN) dan membran komposit zeolit NaA/Nafion yang divariasikan konsentrasinya sebesar 5 wt%, 10 wt% dan 15 wt% (Li, 2007).....	28
2.18	Permeabilitas metanol dari membran Nafion 117, kitosan murni, dan kitosan/zeolit beta pada 2M (Wang, 2010).....	29
2.19	Ilustrasi interaksi antarmuka pada zeolit termodifikasi dengan kitosan (A) membran kitosan- H_2NY dan (B) membran kitosan- HO_3SY (Hong Wu dkk, 2007).....	29
2.20	Skema proses sintesis polyetherimide (Heat DR, 1974).....	31
2.21	Ultem® Polyetherimide (Plastics International) http://www.plasticsintl.com/ ; 2012, accessed Oct 2012.....	31
2.22	Skema interaksi polyimida, zeolit dan 2,4,6-triaminopirimidin (TAP) (Hyun, 2001).....	32
2.23	Spektra FTIR membran kitosan dan membran kitosan / zeolit berbagai tipe pada konsentrasi sama (40%) (Hong Wu, 2007).....	34
2.24	Gambar 2.24 Spektra FTIR (a)PI (b-e) PI/TAP (f) TAP (Hyun, 2001).....	35
2.25	Hasil spektra modifikasi zeolit A (Li, 2007).....	36
2.26	Hasil pengukuran TGA dari membran kitosan, kitosan/ 4A (10) dan kitosan/Z (10) (Wang, 2007).....	36

2.27	Hasil foto SEM dari membran kitosan dan membran kitosan/zeolit.....	38
4.1	Spektra FTIR (a) kitin dan (b) kitosan.....	46
4.2	Spektra FTIR (a) kitin standar (Wijaya, 2007) (b) kitin hasil sintesis.....	47
4.3	Spektra FTIR (a) kitosan standart (Guo, 2010) dan (b) kitosan hasil sintesis.....	47
4.4	Difraktogram sinar-X zeolit-A.....	49
4.5	(a) larutan <i>dope</i> polieterimida (b) pencetakan membran polieterimida pada plat kaca.....	50
4.6	Spektra FTIR membran komposit dengan variasi konsentrasi polieterimida (a) membran kitosan/zeolit-A (b) PEI 16% (c)PEI 19% (d)PEI 22% dan (e) PEI 25%.....	52
4.7	Hasil SEM permukaan membran dengan pengaruh penambahan polieterimida pada membran kitosan/zeolit-A (a) PEI 0% (b) PEI 19% (c) 25%.....	56
4.8	Hasil analisa SEM pada permukaan penampang melintang membran (a) PEI 16% dan (b) PEI 25%.....	57
4.9	Termogram aliran panas dari membran komposit kitosan/zeolit-A dengan penambahan PEI a.0%, b.19% dan c.25%.....	58

DAFTAR TABEL

Tabel	Judul Tabel	Hal
2.1	Nilai konduktivitas proton dan suhu operasi pada berbagai material penyusun membran.....	13
2.2	Nilai konduktivitas proton membran komposit zeolit beta/kitosan pada berbagai variasi konsentrasi zeolit beta.....	28
2.3	Nilai konduktivitas proton membran Nafion 117, kitosan dan komposit zeolit Y/kitosan ($\times 10^{-2}$ S/cm).....	30
2.4	Puncak spektra IR PI, TAP dan membran PI/TAP.....	34
2.5	Konduktivitas proton membran kitosan dengan zeolit berbagai tipe (Wu, 2007).....	38
4.1	Berbagai Serapan FTIR Pada Kitin dan Kitosan.....	48
4.2	Hasil analisa hantaran dan konduktivitas proton dari membran komposit dengan penambahan berbagai variasi konsentrasi polieterimida.....	53
4.3	Hasil analisa hantaran dan konduktivitas proton dari membran komposit polieterimida dengan kitosan/zeolit-A pada variasi suhu operasi.....	54

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A.....	71
1. Sintesis zeolit A.....	71
2. Sintesis kitosan.....	72
3. Pembentukan membran komposit.....	73
LAMPIRAN B.....	74
Perhitungan nilai konduktivitas proton.....	74
LAMPIRAN C.....	76
Kurva EIS membran komposit kitosan/zeolit-A dengan penambahan polieterimida.....	76

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Kebutuhan bahan bakar dari fosil mengalami peningkatan yang signifikan, akan tetapi jumlah bahan bakar dari fosil terbatas jumlahnya. Hal inilah yang menyebabkan krisis energi di dunia, sehingga mengganggu stabilitas ekonomi global. Krisis energi perlu segera dicarikan solusi yang terbaik, yaitu dengan mencari sumber energi alternatif. Listrik merupakan sumber energi alternatif yang menjadi perhatian khusus. Listrik dapat dihasilkan dari berbagai perangkat seperti kincir air, generator turbin, dan sel bahan bakar (*fuel cell*) (Kirubakaran, 2009). Kincir air sudah sangat jarang digunakan karena efisiensi rendah (25 %), serta menghasilkan listrik berkapasitas kecil 10 kW-1MW dengan biaya 1000\$/kW. Generator turbin menghasilkan listrik dengan kapasitas terbesar 500kW-25MW, dengan biaya terendah yaitu (450-870) \$/kW akan tetapi efisiensi masih relatif kecil (<50%) (Xu, 2004).

Perangkat penghasil listrik lainnya yang telah banyak diteliti dan dikembangkan adalah sel bahan bakar (*fuel cell*). Perangkat tersebut memiliki efisiensi yang tinggi yaitu 60%, akan tetapi biaya operasinya relatif besar (1500-3000) \$/kW. Kapasitas listrik yang dihasilkan sel bahan bakar sebesar 200 kW-2MW (Xu, 2004). Sel bahan bakar memiliki beberapa kelebihan, diantaranya skema perakitan sederhana dan pengoperasian perangkat tidak menimbulkan getaran. Sel bahan bakar menghasilkan produk listrik, air dan panas tanpa adanya proses pembakaran. Hal tersebut yang menjadikan sel bahan bakar sangat ramah lingkungan, tidak menimbulkan polusi dan efek rumah kaca. Selain memiliki banyak kelebihan, sel bahan bakar juga memiliki beberapa kekurangan diantaranya, kapasitas listrik yang dihasilkan masih relatif rendah dibandingkan dengan perangkat lainnya, akan tetapi biaya produksi sel bahan bakar relatif tinggi (Andujar, 2009).

Polymer Electrolyte Membrane merupakan jenis sel bahan bakar yang banyak diteliti karena menjanjikan untuk diaplikasikan dalam skala kecil hingga besar. Sel bahan bakar *Polymer Electrolyte Membrane* (PEM) terdiri dari katoda dan anoda yang terpisahkan oleh membran elektrolit. Membran elektrolit berperan penting dalam kinerja sel bahan bakar PEM, yaitu sebagai media transport proton dari anoda menuju katoda, sehingga pada katoda terjadi reaksi yang menghasilkan listrik (Yang, 2005).

Membran elektrolit yang sering digunakan yaitu membran dari bahan polimer. Aplikasi membran polimer untuk sel bahan bakar harus memenuhi beberapa syarat diantaranya, bahan baku mudah didapatkan, memiliki ketahanan suhu operasi tinggi, nilai konduktivitas proton yang besar, ramah lingkungan dan ekonomis. Kinerja membran polimer yaitu memfasilitasi transpor proton dari katoda ke anoda, meningkatnya mobilitas proton dapat memperbesar nilai konduktivitas proton. Mobilitas proton dapat ditingkatkan salah satunya dengan cara menaikkan suhu operasi. Pada kenyataannya membran polimer tidak dapat beroperasi pada suhu tinggi ($>100^{\circ}\text{C}$), karena saat suhu meningkat air pada membran akan menguap, mobilitas proton berkurang dan menurunkan konduktivitas proton. Menurunnya konduktivitas proton akan mempengaruhi kinerja sel bahan bakar sebagai perangkat konversi energi penghasil listrik. Sifat konduktivitas proton pada *Polymer Electrolyte Membrane* yang baik berpotensi untuk diaplikasikan pada sel bahan bakar *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC) (Lopez-Chavez dkk, 2005 dan Bose, 2011).

Membran Nafion[®] adalah membran polimer yang telah banyak digunakan untuk *Polymer Electrolyte Membrane*. Material tersebut terbuat dari fluoro-polimer yang terdiri dari politetrafluoroetilena dengan rantai cabang gugus sulfonat. Rantai utama (politetrafluoroetilena) bersifat hidrofobik yang mempengaruhi struktur membran, sedangkan rantai cabang yang mengandung gugus asam sulfonat bersifat hidrofilik yang berfungsi untuk menahan air. Membran Nafion[®] banyak dimanfaatkan karena memiliki kemampuan menghantarkan proton yang baik, akan tetapi tidak tahan terhadap suhu operasi tinggi. Nafion[®] hanya dapat beroperasi pada suhu rendah ($<100^{\circ}\text{C}$), bila suhu operasi dinaikan Nafion[®] akan mengalami dehidrasi, sehingga menurunkan

konduktivitas proton (Bose, 2011). Bardie (2000), melaporkan hasil penelitian menggunakan membran Nafion[®] 117 dengan suhu operasi 25⁰C, menghasilkan nilai konduktivitas proton sebesar 0,087 S/cm, sedangkan saat suhu dinaikan hingga 80⁰C nilai konduktivitas mengalami penurunan menjadi 0,074 S/cm. Salah satu upaya untuk meningkatkan nilai konduktivitas proton dan ketahanan terhadap suhu operasi tinggi, adalah dengan menambahkan material anorganik sebagai *filler* (Bose, 2011).

Pada tahun 2005, Choi melaporkan penelitian tentang penambahan material anorganik sebagai *filler* untuk membentuk komposit dengan Nafion[®]. Material oksida anorganik (MOx) yang ditambahkan dalam penelitian tersebut, diantaranya adalah ZrO₂, SiO₂ dan TiO₂. Penambahan material oksida anorganik terbukti dapat meningkatkan konduktivitas proton. Penelitian tersebut memberikan informasi bahwa pada suhu 120⁰C, Nafion[®]-ZrO₂ memiliki nilai konduktivitas proton yang tinggi yaitu 0,02 S/cm, sedangkan untuk Nafion[®]-TiO₂ memiliki nilai konduktivitas 0,019 S/cm, untuk Nafion[®] 117 sebesar 0,018 S/cm dan untuk Nafion[®]-SiO₂ sebesar 0,016 S/cm. Nafion[®]-ZrO₂ memiliki nilai konduktivitas proton tertinggi, karena sifat keasaman dari zirkonia tinggi, sehingga dapat menyerap air dengan baik dan mempermudah transpor proton yang terjadi. Kemudahan transpor proton yang terjadi dapat meningkatkan nilai konduktivitas proton pada membran komposit Nafion[®]-ZrO₂.

Penelitian tentang material anorganik sebagai komposit pada membran terus dikembangkan. Shanco (2007) melakukan penelitian Nafion[®] yang dikompositkan dengan salah satu material anorganik yaitu zeolit berbagai tipe, diantaranya ETS-10, Mordenite dan NaA. Penelitian tersebut memberikan informasi bahwa membran komposit zeolit memiliki stabilitas termal yang baik. Pada suhu 100⁰C membran Nafion[®] mengalami penurunan nilai konduktivitas yang ekstrim, karena terjadi hidrasi berlebihan di dalam membran. Di sisi lain, membran komposit zeolit NaA mengalami peningkatan nilai konduktivitas hingga suhu 120⁰C dan komposit zeolit ETS-10 mengalami peningkatan hingga suhu 150⁰C. Membran Nafion[®] 117 dibandingkan dengan membran komposit zeolit memiliki nilai konduktivitas yang lebih tinggi, akan tetapi kestabilan termal kurang baik, sehingga menimbulkan hidrasi berlebihan yang mempengaruhi

kinerja membran. Dibandingkan dengan membran Nafion[®] 117, membran komposit zeolit ternyata memiliki kestabilan termal yang lebih baik. Oleh karena itu, dehidrasi pada membran komposit zeolit dapat diminimalkan.

Material Nafion[®] ternyata belum cukup optimal dalam kinerjanya sebagai membran transpor proton pada sel bahan bakar. Hal tersebut karena Nafion[®] tidak dapat bekerja maksimal pada suhu tinggi, sehingga hidrasi pada membran meningkat. Meningkatnya hidrasi dapat menurunkan nilai konduktivitas proton dalam membran. Selain itu Nafion[®] merupakan material komersil yang mahal. Oleh karena itu, pemanfaatan Nafion[®] terbatas untuk industri skala besar, sedangkan untuk industri skala kecil atau rumah tangga belum dapat secara optimal memanfaatkan Nafion[®], karena terbentur biaya produksi yang tinggi. Material alternatif untuk menggantikan Nafion[®] terus dicari dan diteliti, agar membran menjadi teknologi yang dapat diaplikasikan dalam berbagai skala, mulai dari industri rumah tangga hingga industri berskala besar (Lopez-Chavez dkk, 2005 ; Kirubakaran, 2009 ; Bose, 2011).

Salah satu material alternatif pengganti Nafion[®] untuk membuat membran sel bahan bakar adalah kitosan. Kitosan dapat diperoleh dari limbah industri pengolahan ikan. Kitosan tersusun dari monomer N-asetilglukosamin dan D-glukosamin. Kitosan ini memiliki sifat hidrofilik dan konduktif yang baik. Kelebihan kitosan lainnya yaitu struktur kimia teratur, *biodegradable*, toksisitas rendah, mudah diperoleh dan ekonomis. Berbagai kelebihan tersebut menjadikan kitosan material yang banyak diteliti dan dikembangkan oleh para peneliti (Liu, 2003 ; Thanao, 2005 dan Ravi, 2004).

Seperti halnya dengan Nafion[®], kitosan memiliki kekurangan yaitu tidak tahan terhadap suhu operasi tinggi. Kitosan mengalami penurunan nilai konduktivitas saat suhu operasi dinaikkan. Upaya yang telah dilakukan adalah dengan menambahkan material *plastisizer* pada kitosan untuk meningkatkan konduktivitas proton saat suhu operasi mengalami peningkatan. Hal tersebut karena material *plastisizer* dapat meningkatkan sifat amorf dari kitosan, sehingga transpor proton dapat berjalan lancar (Ng & Mohamad, 2006 dan Lopez-Chavez, 2010). Material seperti *Poly Vinyl Alcohol* (PVA) telah diteliti dapat meningkatkan kinerja dari membran kitosan. Membran PVA/kitosan memiliki

nilai konduktivitas proton yang lebih besar dibandingkan dengan membran kitosan murni pada suhu 30 °C, yaitu sebesar $9,9 \times 10^{-3}$ S/cm (Smitha, 2005a).

Cui, Liu, Lu & Xing, 2007; Cui, Xing, Liu, Liao, & Zhang, 2009 melaporkan penelitian kitosan dengan penambahan material anorganik yaitu HPAs (phosphotungstic acid, phosphomolybdic acid dan silicotungstic acid). Penambahan HPAs pada kitosan menghasilkan elektrostatis yang kuat, sehingga nilai konduktivitas proton menjadi lebih tinggi. Hal tersebut karena HPAs memiliki nilai konduktivitas tinggi yaitu $1,9 \times 10^{-1}$ S/cm pada suhu 30 °C (Nakamura dan Ogino., 1982). Nilai konduktivitas tersebut lebih baik dibandingkan dengan nilai konduktivitas proton kitosan murni yaitu sebesar $1,4 \times 10^{-5}$ S/cm. Akan tetapi HPAs memiliki kelarutan yang tinggi pada air, sedangkan salah satu syarat membran untuk sel bahan bakar, yaitu memiliki kemampuan menahan air yang baik agar tidak mudah terhidrasi. Hal ini yang membatasi pemanfaatan HPAs pada sel bahan bakar (Bose, 2011).

Pada penelitian ini zeolit dipilih sebagai material *filler* anorganik untuk membentuk membran komposit dengan kitosan. Seperti halnya pada membran komposit Nafion[®]/zeolit, alasan dipilihnya zeolit untuk membran komposit kitosan karena material ini memiliki banyak kelebihan. Zeolit merupakan material anorganik penukar ion yang baik, ukuran pori seragam dan kestabilan termal tinggi (Wang, Zheng dkk, 2008 ; Wang, Jiang dkk, 2010). Yang (2008) melaporkan penelitian kitosan yang ditambahkan material anorganik zeolit yang telah dimodifikasi dengan H₂SO₄ menghasilkan nilai konduktivitas proton sebesar $1,17 \times 10^{-2}$ S/cm pada suhu 20 °C. Pada tahun yang sama Wang (2008) melakukan penelitian pembuatan membran kitosan dengan menambahkan zeolit beragam tipe seperti 3A, 4A, 5A, 13X, mordenite dan HZSM-5. Tipe zeolit-A dan X memiliki rasio Si/Al yang rendah, sehingga zeolit ini bersifat hidrofilik. Sedangkan tipe zeolit M dan Z memiliki rasio Si/Al yang tinggi, sehingga zeolit ini bersifat hidrofobik. Pada penelitian tersebut dapat diperoleh informasi bahwa setiap tipe zeolit memiliki sifat yang berbeda-beda dan dapat mempengaruhi kinerja membran. Berdasarkan hasil penelitian Wang, 2008 tentang beberapa tipe zeolit untuk sel bahan bakar, tipe zeolit A bersifat hidrofilik sehingga diperkirakan dapat meningkatkan kadar air serta transpor proton dalam membran. Zeolit A juga

memiliki rasio Si/Al yang paling rendah, sehingga memiliki muatan negatif yang besar yang dapat mempermudah transpor proton pada membran. Hal tersebut yang mendasari pada penelitian ini menggunakan zeolit-A sebagai *filler* anorganik.

Komposit membran kitosan dengan material *filler* anorganik zeolit pada beberapa penelitian, membuktikan zeolit dapat meningkatkan nilai konduktivitas proton dan ketahanan suhu operasi pada membran kitosan. Akan tetapi nilai konduktivitas proton pada membran kitosan/zeolit masih lebih rendah bila dibandingkan dengan membran Nafion® (Wu, 2007 dan Shanco, 2007). Penelitian Wang (2008) menginformasikan nilai konduktivitas proton, membran komposit kitosan/zeolit-A sebesar 0,021 S/cm, RT. Nilai konduktivitas tersebut lebih rendah bila dibandingkan dengan Nafion®. Upaya untuk mengoptimalkan kinerja membran kitosan/zeolit-A yaitu dengan menambahkan *plastisizer*. Salah satu contoh *plastisizer* yang dapat meningkatkan kinerja membran adalah Polieterimida (PEI). Polieterimida dipilih karena material ini memiliki ketahanan suhu operasi tinggi ($>200^{\circ}\text{C}$), kestabilan termal dan dapat berfungsi sebagai pengikat material organik-anorganik (Kim dan Tak, 2000). Material pengikat organik-anorganik dapat mempengaruhi keteraturan sebaran material pada membran, sehingga membentuk *path way* untuk memfasilitasi transport proton dan dapat meningkatkan laju proton pada membran. Peningkatan transpor proton mempengaruhi besarnya nilai konduktivitas proton (Libby, 2003 dan Lee, 2012).

Polieterimida dan poliimida memiliki kemiripan struktur kimia, yaitu tersusun dari gabungan gugus imida. Beberapa penelitian tentang poliimida untuk aplikasi sel bahan bakar telah dilaporkan oleh peneliti diantaranya Nakamoto (2004), menginformasikan penambahan poliimida pada phosphosilika gel dengan perbandingan berat 25:75. Nilai konduktivitas proton yang dihasilkan dari membran tersebut sebesar 2×10^{-3} S/cm, pada suhu operasi 150°C . Berdasarkan penelitian Nakamoto, Tadanaga (2008) melaporkan penelitian menggunakan material yang sama yaitu poliimida dan phosphosilika gel (25:75), akan tetapi Tadanaga (2008) meningkatkan suhu operasi membran hingga 180°C . Pada saat suhu operasi ditingkatkan, ternyata membran tetap dapat bekerja optimal dalam menghantarkan proton, nilai konduktivitas proton sebesar $2,5 \times 10^{-5}$ S/cm pada

suhu 180⁰C. Pada tahun 2010 Nguyen melaporkan penelitian tentang poliimida yang dikompositkan dengan Nafion[®]. Konsentrasi poliimida pada membran komposit tersebut adalah 16 % berat, nilai konduktivitas proton yang dihasilkan 7,7 x 10⁻² S/cm pada suhu 80⁰C. Nilai konduktivitas proton tersebut lebih rendah bila dibandingkan dengan membran Nafion[®] yaitu 7,9 x 10⁻² S/cm. Meskipun nilai konduktivitas membran komposit PI/ Nafion[®] lebih rendah, akan tetapi membran tersebut memiliki permeabilitas metanol yang baik. Berdasarkan uraian dan hasil penelitian yang telah dilakukan, pada penelitian ini digunakan *plastisizier* Polieterimida (PEI) pada membran kitosan/zeolit-A. Penggunaan PEI pada membran kitosan/zeolit-A untuk sel bahan bakar belum pernah dilakukan. Oleh karena itu variasi konsentrasi mengacu pada material dengan kemiripan struktur kimia yaitu poliimida, yang telah banyak diaplikasikan untuk membran sel bahan bakar. Variasi konsentrasi PEI pada membran kitosan/zeolit-A yaitu 16 %, 19 %, 22 %, dan 25%. Penambahan polieterimida pada membran komposit kitosan/zeolit-A, yaitu dengan cara melapiskan kitosan/zeolit-A pada polieterimida melalui proses perendaman selama 3 jam (Huang, 2000).

Pada penelitian ini, penambahan PEI dapat meningkatkan nilai konduktivitas dan ketahanan terhadap suhu operasi tinggi. Sifat kimia dan fisika dari membran komposit kitosan/zeolit-A dengan PEI dikarakterisasi menggunakan FTIR, difraksi sinar-X (XRD), konduktivitas proton, *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *Thermogravimetry* (TGA). Karakterisasi tersebut untuk mengetahui gugus fungsi, kristalinitas, konduktivitas proton, morfologi dari permukaan membran dan kestabilan termal.

1.2 Permasalahan

Permasalahan dalam penelitian ini adalah bagaimana peran polieterimida (PEI) pada membran komposit kitosan/zeolit-A terhadap kinerja membran diantaranya yaitu konduktivitas proton dan ketahanan suhu operasi.

1.3 Batasan Permasalahan

Permasalahan dalam penelitian ini dibatasi pada peran polieterimida (PEI) pada membran komposit kitosan/zeolit-A terhadap konduktivitas proton dan

ketahanan suhu operasi. Variasi suhu operasi yang dilakukan yaitu pada 60 °C dan 80 °C, variasi suhu operasi dibatasi hingga 80 °C karena keterbatasan alat uji. Variasi konsentrasi PEI yang dilakukan pada penelitian ini yaitu sebesar 16%, 19%, 22% dan 25%.

1.4 Tujuan

Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh penambahan Polieterimida (PEI), terhadap kinerja membran komposit kitosan/zeolit-A. Kinerja membran diamati dari nilai konduktivitas proton dan ketahanan terhadap suhu tinggi.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat penelitian ini adalah untuk meningkatkan nilai konduktivitas proton dan ketahanan terhadap suhu operasi tinggi kitosan yang dihasilkan dari limbah kulit udang, sebagai alternatif pengganti material komersil Nafion® pada aplikasi *Polymer Electrolyte Membrane* (PEM).

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)*

Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) menggunakan elektrolit membran polimer yang terletak diantara anoda dan katoda. Membran pada PEMFC sangat berperan dalam penukaran ion antara dua elektroda. Fungsi lain dari membran pada PEMFC adalah sebagai konduktor proton yang baik, dan dapat juga berperan sebagai isolator untuk elektron. Pada anoda hidrogen yang dialirkan akan terdisosiasi membentuk proton, kemudian akan berpindah ke katoda. Proton pada katoda akan berikatan dengan oksigen membentuk produk air dan panas (Bose, 2011).

Efisiensi membran untuk PEMFC adalah kemampuannya dalam optimasi transpor proton dan pengaturan air dalam sel. Kelebihan PEMFC dibandingkan dengan jenis sel bahan bakar yang lainnya yaitu:

1. menggunakan membran polimer sebagai pemisah antara anoda dan katoda, sehingga pengoperasiannya lebih sederhana dan mudah dibandingkan dengan sel bahan bakar yang lain.
2. tidak ada cairan yang bersifat korosif dalam sel
3. memiliki ketahanan terhadap perbedaan tekanan yang besar dengan reaktan
4. penggunaan material membran dari bahan polimer menstabilkan sel, karena korosi dapat diminimalkan dan tahan lama
5. memiliki design sel yang mudah untuk dirakit

Penelitian hingga saat ini terus dilakukan untuk meminimalkan kelemahan PEMFC agar kinerja PEMFC dapat optimal dan diaplikasikan dalam berbagai bidang (Andujar, 2009). Kelemahan dari PEMFC diantaranya yaitu,

1. menggunakan material membran polimer yang mahal yaitu Nafion dan katalis platinum, sehingga biaya produksinya lebih rendah

2. sensitif terhadap keberadaan CO (kadar maksimal 50 ppm), sehingga reaktan sebaiknya tidak mengandung CO
3. gas hidrogen yang digunakan harus murni

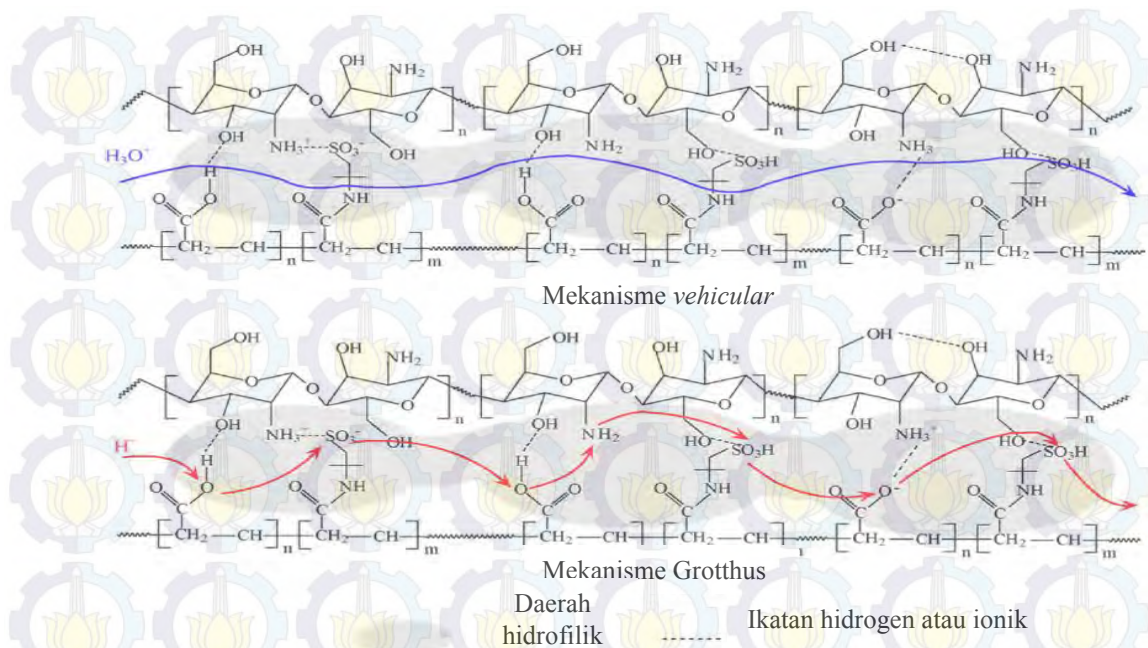
Pemilihan bahan alternatif untuk menggantikan Nafion dan katalis platinum dapat menjadi upaya utama untuk menekan biaya produksi. Solusi lain untuk mengoptimalkan PEMFC adalah sel bahan bakar dioperasikan pada suhu tinggi. Hal ini dapat memurnikan hidrogen dari gas pengotor (CO) pada reaktan (Liu, 2006).

2.2.1 Mekanisme transpor proton pada elektrolit membran polimer

Laju proton dalam membran sangatlah penting karena mempengaruhi nilai konduktivitas proton, dan kinerja membran pada sel bahan bakar. Transpor proton dalam membran polimer dibagi menjadi dua mekanisme yaitu, (a) mekanisme *vehicular* atau mekanisme difusi, (b) mekanisme Grotthus atau *proton hopping* (Gambar 2.1).

Mekanisme *vehicular* merupakan mekanisme transpor proton melalui proses difusi, menggunakan media yang mengandung air. Transpor proton diawali dari proses hidrasi proton (H_3O^+), kemudian mengalami difusi melewati media yang mengandung air. Proton yang telah terhidrasi berikatan dengan air dan melaju melewati membran [Gambar 2.1 (a)] (Deluca dkk, 2006 dan Wang dkk, 2008).

Mekanisme Grotthus atau *proton hopping* merupakan mekanisme loncatan proton, dari suatu ionik yang terhidrolisis ke ionik lainnya. Proton dari reaksi oksidasi hidrogen pada anoda lebih suka berikatan dengan molekul air dibandingkan dengan ion hidronium, kemudian proton dari ion hidronium berikatan dengan molekul air lainnya [Gambar 2.1 (b)] (Deluca dkk, 2006 dan Wang dkk, 2008).



Gambar 2.1 Ilustrasi mekanisme transpor proton pada membran polimer kitosan/P(AA-AMPS) (a) mekanisme *vehicular* dan (b) mekanisme Grotthuss (Jiang, Zheng, Wu, Wang dkk, 2008).

2.2 Material Membran Sel Bahan Bakar

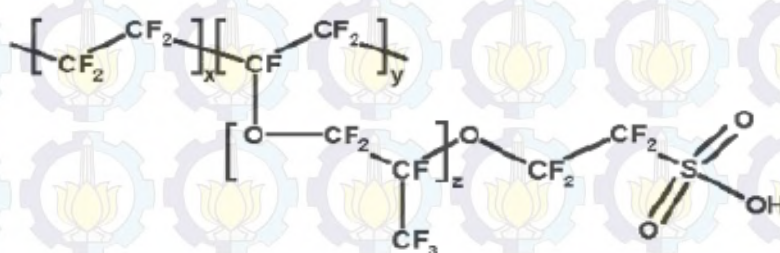
Membran merupakan lapisan pemisah yang selektif. Pada sel bahan bakar membran selektif terhadap proton. Membran berperan penting dalam transport proton dari anoda menuju katoda. Besarnya proton yang dapat melewati membran merupakan tolak ukur dari kinerja membran, karena mempengaruhi besarnya konversi energi yang terjadi pada sel bahan bakar. Syarat membran untuk sel bahan bakar agar dapat bekerja dengan baik adalah memiliki konduktivitas yang besar dan tahan terhadap suhu operasi tinggi. Suhu operasi tinggi pada membran mengakibatkan transport proton meningkat, sehingga konduktivitasnya semakin besar dan konversi energi yang dihasilkan semakin besar (Bose, 2011).

Kinerja membran yang baik pada suhu tinggi dipengaruhi oleh material pembuat membran. Membran berdasarkan material penyusunnya dibedakan menjadi membran alami dan membran sintesis. Membran alami merupakan membran yang ada pada makhluk hidup (manusia, hewan dan tumbuhan), contohnya jantung, ginjal dan sel kulit. Sedangkan membran dari bahan sintesis dibedakan menjadi organik dan anorganik. Membran dari bahan organik atau

polimer dibedakan menjadi dua yaitu polimer alam dan polimer sintetis. Polimer alam berasal dari bahan alam yang ada di lingkungan sekitar, contohnya selulosa dan kitin. Polimer sintetis merupakan polimer buatan yang terdapat dipasaran dan memiliki nama dagang tertentu. Membran dari bahan anorganik contohnya keramik, gelas, logam dan zeolit (Pabby, 2009).

Syarat material untuk membran sel bahan bakar selain harus memiliki konduktivitas proton besar pada suhu operasi tinggi (100°C), juga harus memiliki kemampuan menahan air yang baik pada suhu 100°C , *life time* tinggi (sekitar 10 tahun) dan merupakan material yang murah serta ramah lingkungan (Bose, 2011 dan Lopez-Chavez et al, 2005). Membran dari bahan polimer seringkali digunakan dalam penelitian sel bahan bakar, karena memenuhi beberapa syarat material membran pada sel bahan bakar. Sebagai contoh material polimer komersial yang telah banyak digunakan untuk sel bahan bakar adalah Nafion[®].

Material komersial Nafion[®] terdiri dari daerah hidrofobik (rantai utama) dan daerah hidrofilik (rantai samping). Pada Nafion[®] terdapat daerah hidrofilik yaitu gugus sulfonat yang berperan penting dalam proses transport proton. Nafion[®] dimanfaatkan sebagai material pembuat membran karena memiliki nilai konduktivitas yang cukup tinggi, tetapi mengalami penurunan dengan adanya peningkatan suhu. Berdasarkan hasil penelitian Nafion 117 pada suhu 25°C memiliki nilai konduktivitas proton sebesar $0,087\text{ S/cm}$, saat suhu dinaikkan mencapai 80°C nilai konduktivitas proton mengalami penurunan menjadi $0,074\text{ S/cm}$ (Baradie, 2000).



Gambar 2.2 Struktur Nafion (Baradie, 2000)

Material polimer sebagai bahan dasar membran seringkali mengalami penurunan kinerja pada suhu tinggi. Upaya peningkatan kinerja membran organik dapat dilakukan dengan mencampurkan material organik dan anorganik

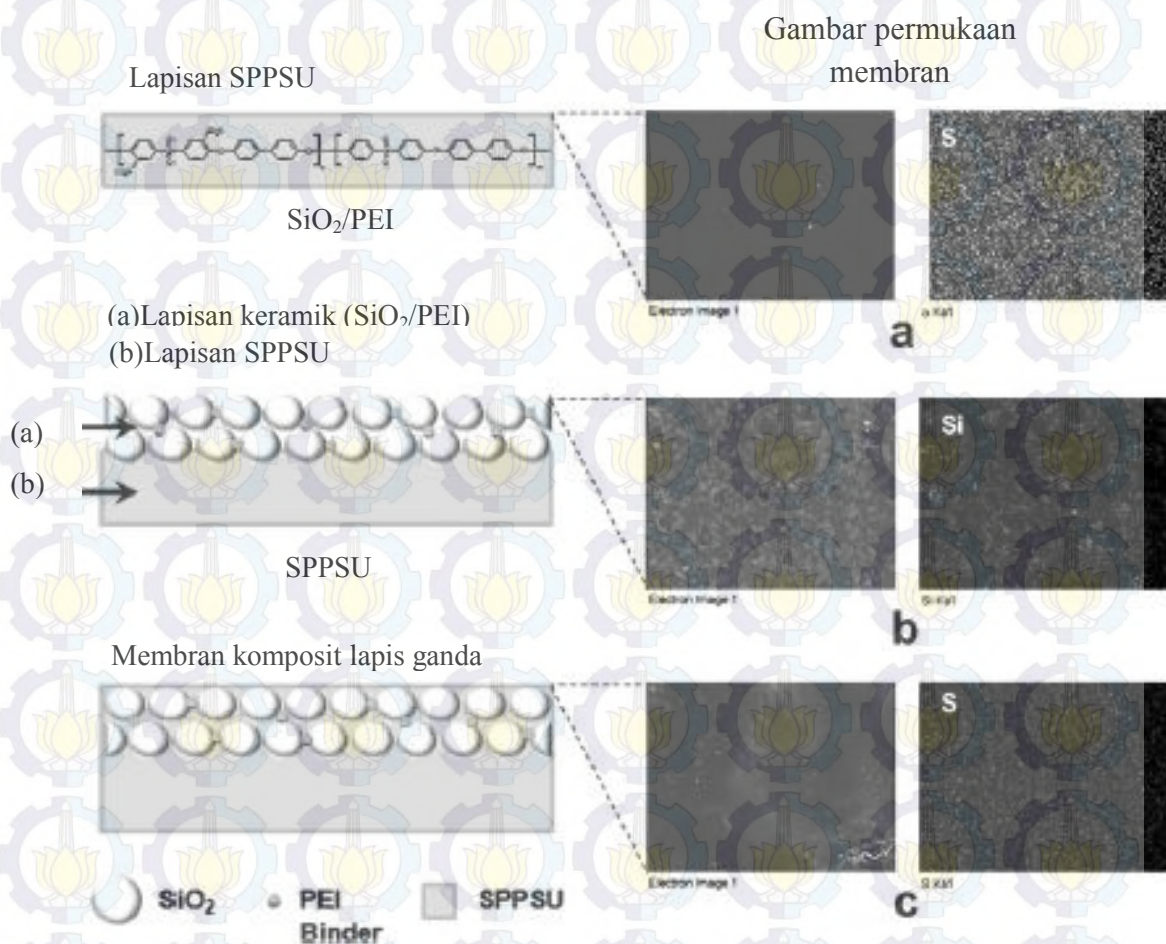
membentuk membran komposit. Komposit membran anorganik-organik dapat mengatur proses hidrasi dalam membran, sehingga membran memiliki stabilitas termal dan sifat mekanik yang baik. Material anorganik yang sering digunakan bersifat higroskopis dan mudah dikompositkan dengan material organik. Contoh material anorganik yang dapat digunakan sebagai *filler* yaitu SiO₂, TiO₂, dan ZrO₂. Tabel 2.1 memuat material-material membran yang telah diteliti beserta suhu operasi dan proton konduktivitasnya.

Penelitian Jung-Ree Lee (2011) melaporkan bahwa membran komposit anorganik-organik dari sulfonated poly(phenylsulfone)(SPPSU) sebagai alternatif pengganti Nafion, dikompositkan dengan nanopartikel SiO₂ membentuk lapis ganda dengan penambahan polieterimida (PEI), sebagai pengikat dari kedua material tersebut. Polieterimida selain berperan sebagai pengikat antar dua material, juga berperan baik dalam mempersiapkan bentuk cetakan pori pada membran. Berdasarkan Gambar 2.3 diketahui skema pembentukan lapis ganda pada membran komposit SiO₂/SPPSU.

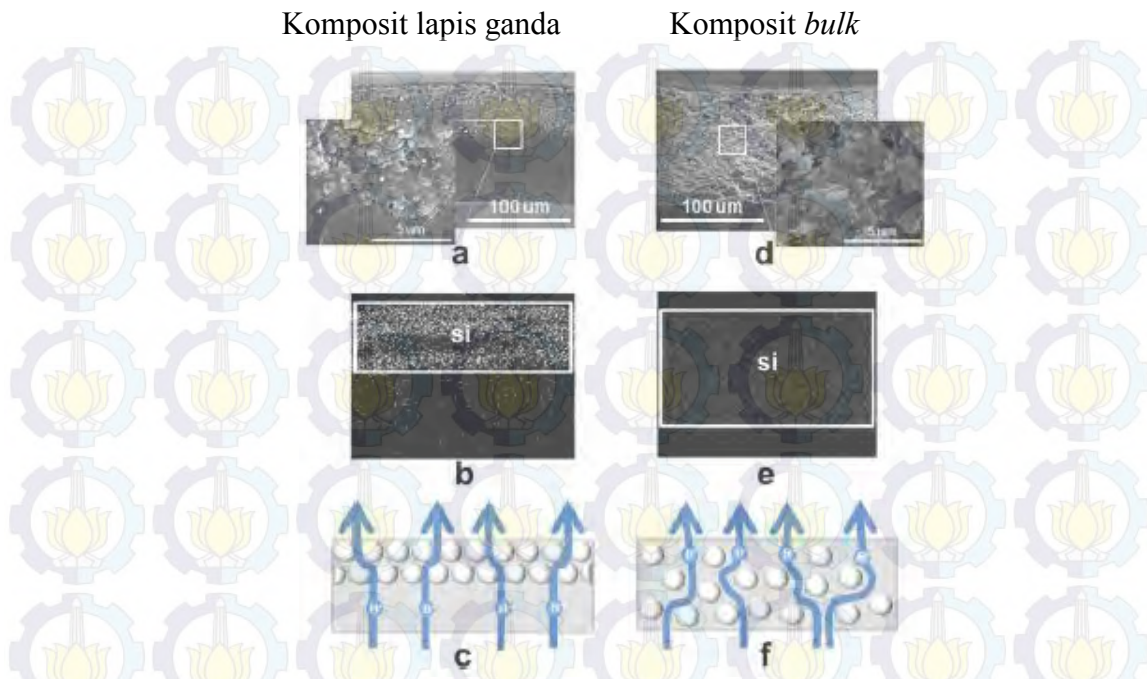
Tabel 2.1 Nilai konduktivitas proton dan suhu operasi pada berbagai material penyusun membran

No	Material membran	Suhu Operasi (°C)	Proton konduktivitas (S/cm)	Referensi
1	SPES/BPO ₄ komposit	120	0,038	Wen, 2009
2	SPFEK-SiO ₂ -HPMC <i>hybrid</i> membrane	120	0,0198	Zhang, 2009
3	Disulfonated poly(arylene ether sulfone)/ZrP komposit	130	0,130	Hill, 2006
4	Sulfonated poliimida	140	0,002	Shu, 2008
5	Nafion/ZrSPP komposit	110	0,05	Kim, 2006
6	PBI/ZrP komposit	200	0,096	He, 2003
7	S-polyoxadiazole/ mesoporous silica (MCM-41)	120	0,034	Gomez, 2008
8	Nafion/silica (SBA-15)	140	8,52 x10 ⁻⁴	Park, 2010
9	Polyetherketone	200	0,02	Kreur, 1988
10	Kitosan <i>hybrid</i> zeolit-Y, dengan agen pengkopling silan	30	2,58 x 10 ⁻²	Wu et al, 2007
11	Chithosan/phosphotungstic (PMA)	25	0,015	Cui et al, 2009
12	SiO ₂ /sulfonated poly(phenylsulfone)komposit membran	80	0,137	Lee, 2011

Lapis ganda pada membran komposit mempengaruhi morfologi membran dan fungsinya sebagai media transport proton. Lapisan keramik (SiO_2/PEI) pada membran komposit terbentuk karena adanya *closed-packed* SiO_2 nanopartikel dengan PEI (pengikat). Perbedaan sebaran SiO_2 pada membran komposit lapis ganda dengan komposit *bulk* ditunjukkan pada Gambar 2.4. Penyebaran SiO_2 pada lapis ganda komposit, lebih terstruktur pada daerah tertentu, karena adanya *closed-packed* SiO_2 oleh PEI membentuk lapisan keramik pada membran, seperti yang terlihat pada Gambar 2.4 (b). Kedua kondisi struktur tersebut mempengaruhi proses transpor proton (Gambar 2.4 (c) dan (f))

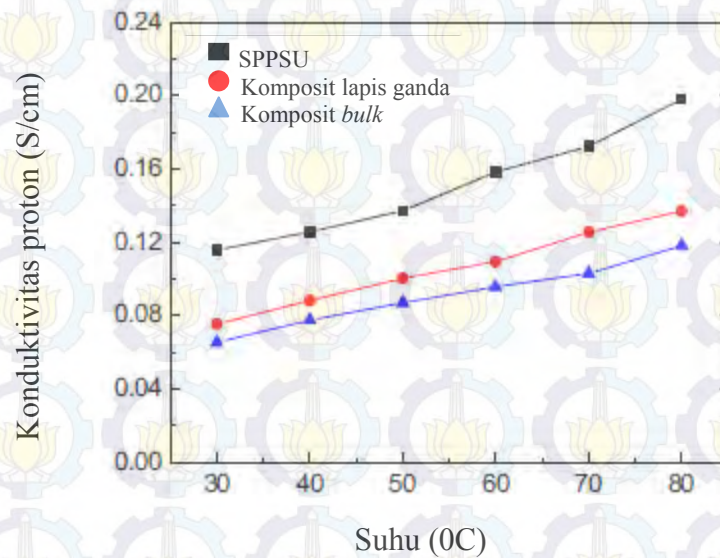


Gambar 2.3 Skema yang menjelaskan proses pembentukan permukaan membran (sisi kiri) dan karakteristik morfologi membran (sisi kanan) (a). Lapisan SPPSU, (b). Lapis SiO_2 , (c). SPPSU dikompositkan dengan lapisan SiO_2 (Lee, 2011).



Gambar 2.4 Morfologi komposit membran (sisi kiri = lapis ganda komposit, sisi kanan = *bulk* komposit): (a) dan (d) Foto FE-SEM, (b) dan (e) pendistribusian atom Si (bulatan-bulatan terang merupakan atom Si dari SiO_2), (c) dan (f) ilustrasi pengaruh struktur pada lapis ganda dan *bulk* komposit membran terhadap transpor proton (Lee, 2011).

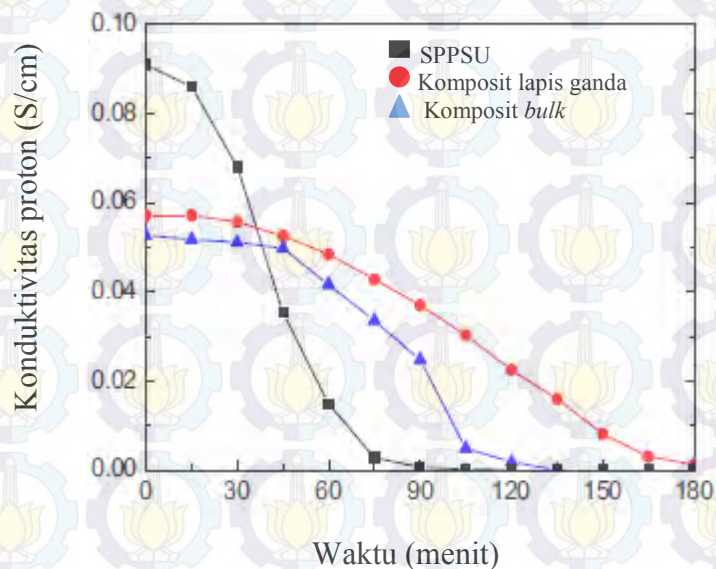
Konduktivitas meningkat seiring dengan kenaikan suhu. Membran komposit lapis ganda memiliki konduktivitas proton lebih rendah daripada membran SPPSU murni. Hal ini disebabkan adanya material anorganik SiO_2 , karena material anorganik tidak ikut berperan dalam transpor proton (Yoon, 2009). Pada Gambar 2.5 memperlihatkan kurva efek dari adanya lapis ganda pada membran komposit terhadap konduktivitas proton pada suhu $(30-80)^\circ\text{C}$. Nilai konduktivitas membran komposit lapis ganda yaitu $0,075 \text{ S/cm}$ pada suhu 30°C dan $0,137 \text{ S/cm}$ pada 80°C , sedangkan untuk membran komposit *bulk* nilai konduktivitasnya sebesar $0,065 \text{ S/cm}$ pada suhu 30°C dan $0,118 \text{ S/cm}$ pada suhu 80°C (Lee, 2011). Perbedaan nilai konduktivitas tersebut karena pengaruh struktur morfologi pada membran. Struktur morfologi membran komposit lapis ganda terdapat SiO_2 nanopartikel *closed-packed* yang membentuk lapis keramik, sehingga jalur transpor proton menjadi lebih mudah dibandingkan dengan komposit *bulk*. Jalur transpor proton yang mudah dilalui oleh proton merupakan kelebihan dari struktur lapis ganda, yang mempengaruhi nilai konduktivitas proton.



Gambar 2.5 Kurva nilai konduktivitas proton terhadap suhu pada membran SPPSU, membran komposit *bulk* dan membran komposit lapis ganda (Lee, 2011).

Membran SPPSU murni memiliki nilai konduktivitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan membran komposit, akan tetapi kestabilan kinerja membran tersebut menurun seiring bertambahnya waktu. Pada Gambar 2.6 memperlihatkan kurva konduktivitas proton terhadap waktu. Membran SPPSU murni memiliki nilai konduktivitas sangat tinggi dibandingkan dengan membran komposit. Akan tetapi pada menit ke 40 membran SPPSU murni mengalami penurunan konduktivitas sangat drastis. Nilai konduktivitas membran komposit cenderung stabil, pada menit ke 40 nilai konduktivitas membran komposit lapis ganda lebih tinggi dibandingkan membran SPPSU murni dan komposit *bulk*. Kestabilan konduktivitas dipengaruhi oleh struktur lapis ganda yang mengakibatkan jalur transpor proton menjadi lebih efektif (Lee, 2011).

Modifikasi permukaan membran lainnya oleh Shao dkk, (2002) yang telah melapiskan film *polivinil alcohol* (PVA) pada permukaan membran Nafion[®], untuk aplikasi DMFC. Pembuatan membran dengan metode *crosslinking* dan perlakuan sulfonasi pada membran komposit untuk meningkatkan kekuatan mekanik dan konduktivitas proton dari lapisan cetak. Hasil terbaik yaitu membran modifikasi dengan rasio 50:50 yang menghasilkan permeabilitas metanol paling rendah.



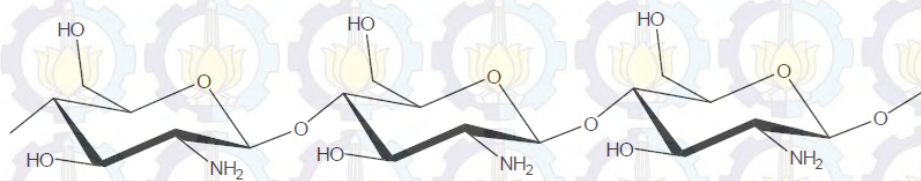
Gambar 2.6 Kurva nilai konduktivitas proton terhadap waktu pada suhu 30 °C pada membran SPPSU, membran komposit lapis ganda dan membran komposit *bulk* (Lee, 2011)

Hasil penelitian Jung-Ree Lee (2011) dapat membuka wawasan kita tentang material alternatif Nafion, yang terbukti memiliki nilai konduktivitas dan kestabilan termal yang tinggi. Pada 10 tahun terakhir ini beberapa material atau *filler* telah diuji, untuk membuat membran komposit yang baru dengan kinerja yang baik (Kim, 2006). Material-material tersebut yaitu silica (Kim, 2006), polyvinyl alcohol (Kumar, 2009), SiO₂ (Lin, 2008), ZrO₂ (Choi, 2005), zeolite (Wu, 2007), zirconium phosphate (Helen, 2006), poly(propyleneoxide) (Lin, 2007), SPEEK (Helen, 2006), PBI (Parker, 2002) dan beberapa lainnya.

Beragam material polimer telah digunakan dalam penelitian sel bahan bakar (Tabel 2.3). Pemilihan material polimer membran yang ramah lingkungan, *biodegradable*, memiliki kemampuan menahan air, dan ekonomis merupakan upaya untuk pengembangan sel bahan bakar secara luas. Material dari limbah alam menjadi solusi yang banyak dipilih oleh peneliti, salah satunya adalah kitosan.

2.3 Membran Kitosan untuk Aplikasi Sel Bahan Bakar

Kitosan berasal dari kitin yang merupakan polisakarida dengan struktur N-asetil-D-glukosamin. Kitosan diperoleh dari proses diasetilasi kitin yang didapatkan dari limbah kulit udang atau cangkang kepiting. Kitosan sebagai biopolimer selain bersifat hidrofilik, juga memiliki sifat konduktif yang baik. Hal tersebut yang menjadi perhatian tersendiri pada penelitian ini, untuk memanfaatkan kitosan sebagai bahan baku pembuat membran sel bahan bakar (Ma, 2012).



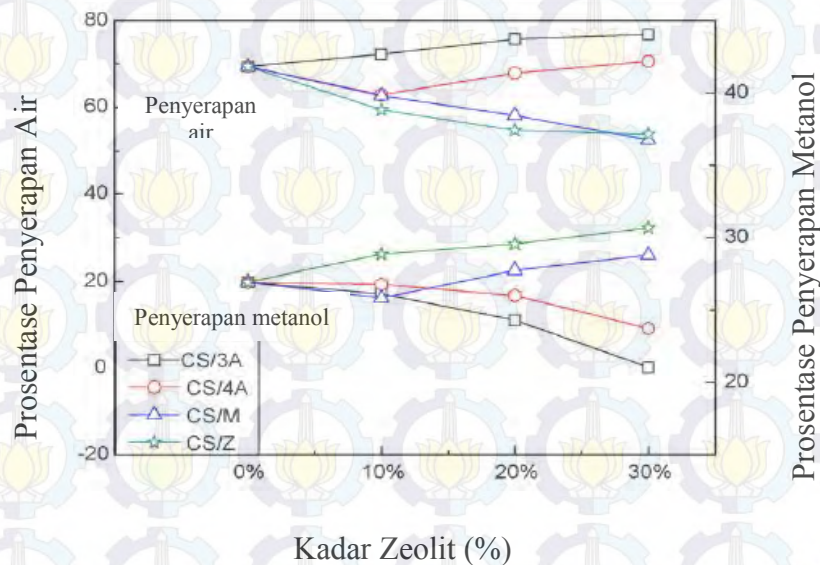
Gambar 2.7 Struktur kitosan (Ma, 2012)

Kinerja membran kitosan dalam menghantarkan proton berjalan dengan baik jika kondisi membran basah. Transport proton pada membran kitosan meliputi transport proton pada air dan interaksi proton dengan gugus amina dari kitosan. Gugus amina yang bersifat hidrofilik berperan dalam terjadinya transport proton pada membran kitosan. Kadar air dalam membran kitosan untuk sel bahan sangat mempengaruhi kinerja membran. Kondisi dehidrasi pada membran kitosan mengakibatkan proses transport proton terhenti.

Pembuatan membran kitosan menggunakan metode inversi fasa yaitu proses perubahan polimer cair menjadi padatan. Metode ini menggunakan prinsip termodinamika, dimana larutan yang stabil akan mengalami *demixing*. Proses inversi fasa dilakukan dengan beberapa metode salah satunya adalah rendam-endap. Metode inversi fasa dengan proses perendaman merupakan proses yang sering digunakan. Prosesnya meliputi pencetakan polimer cair pada plat kaca kemudian saat polimer cair berubah menjadi padatan, dilakukan perendaman pada larutan non pelarut dalam bak koagulasi (Drioli, 2009).

Kitosan sebagai material biopolimer bersifat hidrofilik, sehingga dalam aplikasi untuk membran sel bahan bakar ditambahkan material anorganik yang bersifat hidrofobik. Penambahan material anorganik ini bertujuan untuk meningkatkan kemampuan membran untuk menyimpan air pada suhu tinggi. Hal ini meminimalkan dehidrasi pada membran, sehingga membran tetap dapat berkinerja dengan baik.

Wang (2008) melakukan penelitian pembuatan membran kitosan dengan menambahkan material anorganik, yaitu zeolit beragam tipe seperti 3A, 4A, 5A, 13X, mordenite dan HZSM-5. Membran hybrid kitosan dengan zeolit-A (Si/Al=1,0) dan 13X (Si/Al=1,3) memiliki kemampuan menyimpan air yang lebih tinggi dibandingkan dengan zeolit tipe mordenite (M)(Si/Al = 6,5) dan HZSM-5 (Z)(Si/Al=25,0). Tipe zeolit-A dan X memiliki rasio Si/Al yang rendah, sehingga zeolit ini bersifat hidrofilik. Sedangkan tipe zeolit M dan Z memiliki rasio Si/Al yang tinggi, sehingga zeolit ini bersifat hidrofobik. Rendahnya rasio Si/Al pada zeolit tipe A dan M mempengaruhi ikatan hidrogen yang terbentuk pada membran kitosan/zeolit. Ikatan yang terbentuk lemah, sehingga volume bebas pada membran meningkat. Sebaliknya pada zeolit M dan Z rasio Si/Al tinggi mengakibatkan kuatnya ikatan hidrogen pada membran kitosan/zeolit, dan berpengaruh pada menurunnya volume bebas pada membran. Dapat disimpulkan kinerja membran kitosan/zeolit tidak hanya dipengaruhi dari kadar zeolit saja, tetapi tipe dari zeolit juga mempengaruhi kinerja dari membran. Pada Gambar 2.8 diperlihatkan pengaruh kadar dan tipe zeolit, pada membran kitosan/zeolit terhadap aktivitas membran, yaitu *water uptake* dan *methanol uptake*. Penelitian tentang penambahan partikel-partikel anorganik dan modifikasi struktur permukaan membran, telah banyak dilakukan dan terbukti dapat meningkatkan kinerja membran biopolimer yaitu kitosan untuk aplikasi sel bahan bakar.



Gambar 2.8 Pengaruh kadar zeolit terhadap prosentase penyerapan air dan metanol pada membran hasil perpaduan khitosan/zeolit dengan berbagai tipe (Wang, 2008)

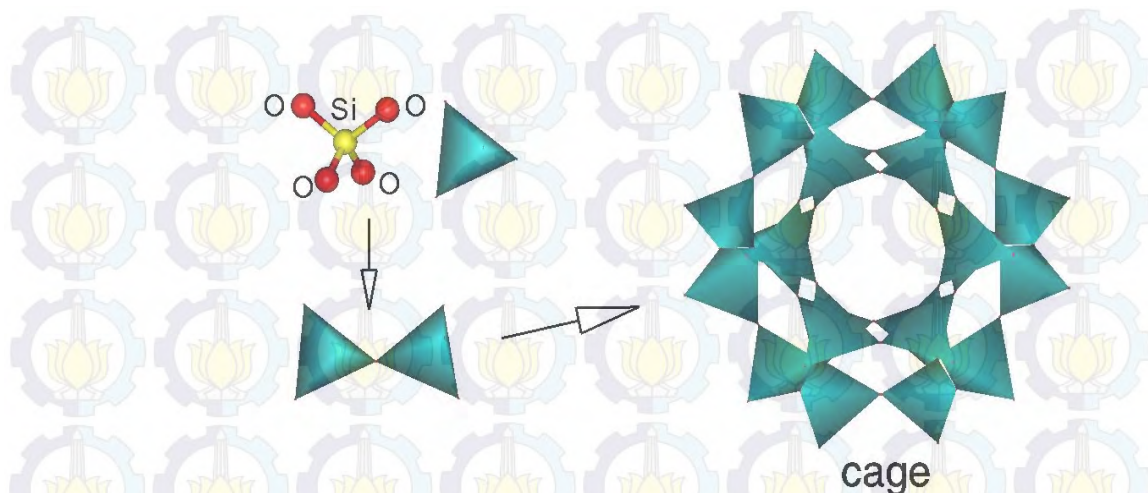
2.4 Zeolit

Zeolit adalah kristal aluminosilikat terhidrasi yang mengandung kation alkali dan alkali tanah. Struktur zeolit terdiri dari tetrahedral, dimana pada porosnya terdapat atom T(Si atau Al) dan terhubung oleh 4 atom O (Gambar 2.9). Struktur tetrahedral merupakan unit pembangun primer (*primary building units*, PBU) yang mempengaruhi bentuk struktur zeolit. Rumus umum zeolit-Adalah sebagai berikut (Breck, 1956):

$$M_{x/n} [(AlO_2)_x(SiO_2)_y] mH_2O \quad (2.3)$$

Keterangan: n = valensi logam M
 x,y = jumlah tetrahedron per unit sel
 m = jumlah molekul air
 M = kation alkali atau alkali tanah

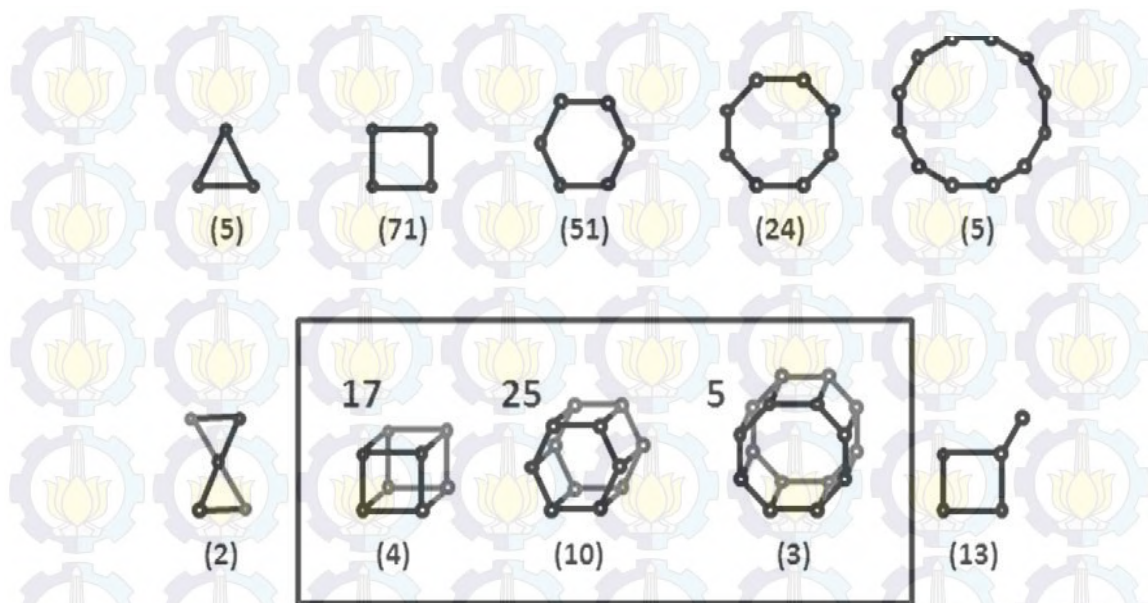
Kristal zeolit disebut juga *boiling stone*, karena zeolit seperti mendidih serta mengembang saat dipanaskan dan mengalami dehidrasi molekul air yang dikandungnya. Saat dipanaskan molekul air pada zeolit-Akan terlepas dan pada saat itu pula zeolit-Akan menyerap air dari lingkungannya (Khairinal, 2000).



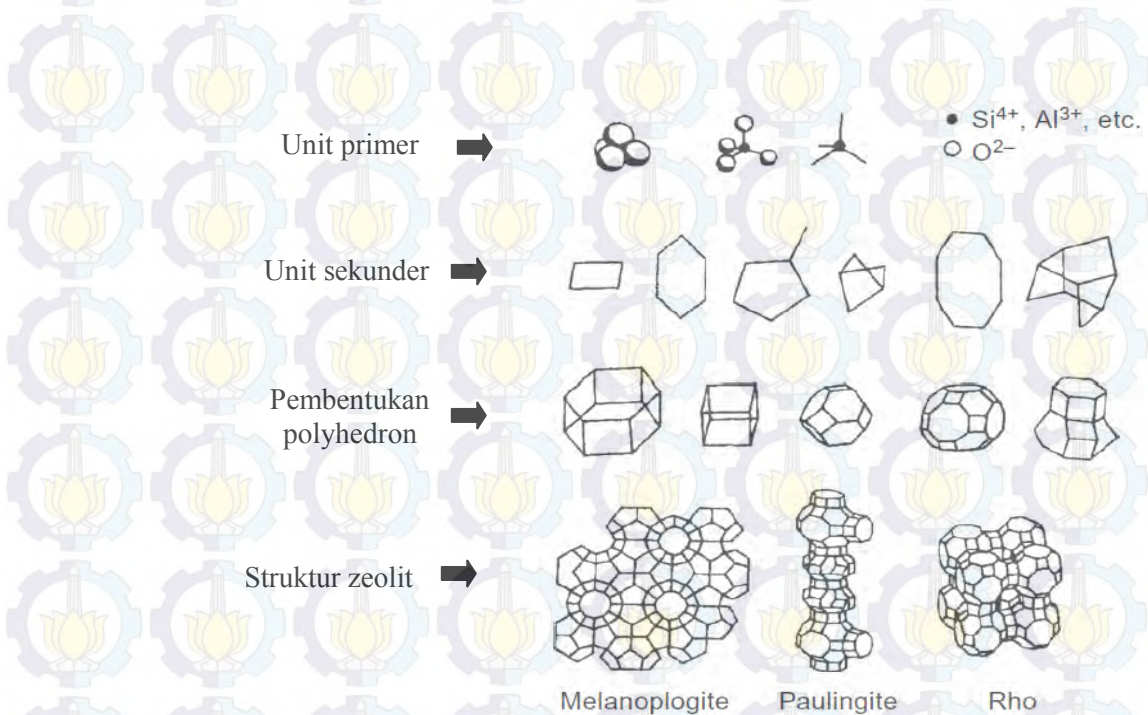
Gambar 2.9 Kerangka zeolit yang terdiri dari ikatan 4 atom O yang saling terhubung dengan 1 atom Si (Bell, 2001)

Kerangka zeolit terbentuk dari tetrahedral SiO_4 atau AlO_4 yang saling berikatan satu dengan yang lain (Gambar 2.9), membentuk unit pembangun primer (*primary building units*, PBU). Unit pembangun primer bergabung membentuk unit pembangun sekunder (*secondary building units*, SBU), contoh beberapa jenis kerangka SBU seperti pada Gambar 2.10.

Unit pembangun sekunder (SBU) berikatan satu dengan yang lain melalui beberapa cara, hingga terbentuk suatu struktur. Struktur baru hasil penggabungan SBU yang terdiri dari 24 tetrahedral silika dan alumina, membentuk sebuah polyhedron atau sangkar sodalit. Sangkar sodalit tersebut memiliki bentuk dan ukuran pori yang berbeda-beda, sesuai dengan SBU yang membentuknya. Polyhedron atau sangkar sodalit selanjutnya saling berikatan satu sama lain, membentuk kerangka zeolit (Anibal, 2012 dan Byrappa, 2013). Contoh skema pembentukan kerangka zeolit terdapat pada Gambar 2.11.



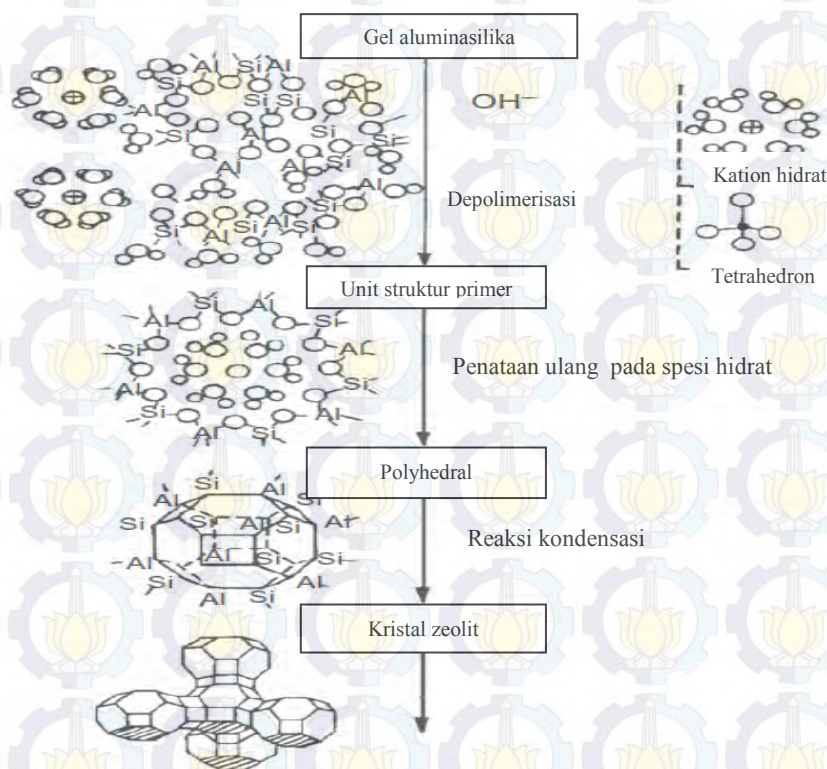
Gambar 2.10 Titik-titik terhubung membentuk unit pembangun sekunder zeolit. Angka dalam kurung bawah menunjukan frekuensi terbentuknya SBU, sedangkan angka di sisi kiri atas dalam persegi panjang menunjukan jumlah struktur zeolit yang tersusun dari unit-unit tersebut (Anibal, 2012).



Gambar 2.11 Tahapan pembentukan struktur zeolit (Byrappa, 2013)

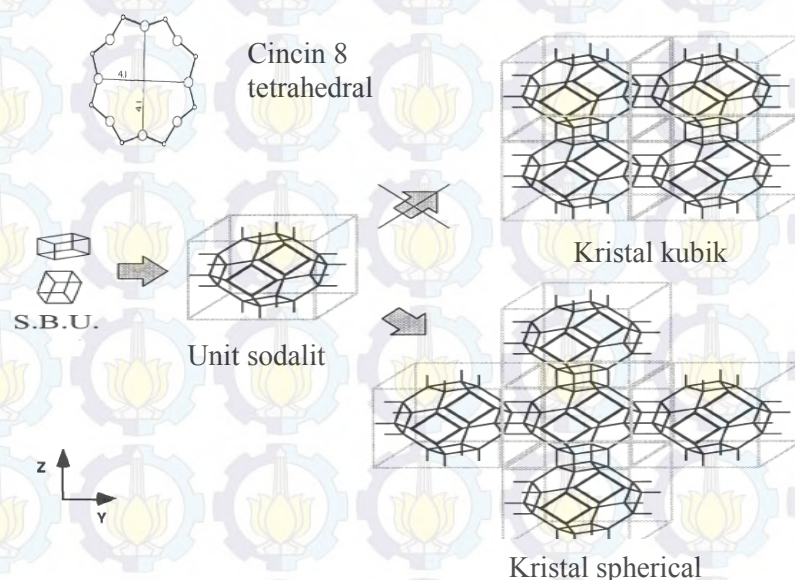
Zeolit tipe A merupakan salah satu jenis zeolit dari hasil sintesis. Struktur kristal dari zeolit jenis ini berbentuk kubik oleh karena itu disebut juga Linde Type A (LTA). Perbandingan Si/Al pada LTA sekitar 1-1,5, termasuk kategori zeolit berkadar Si rendah. Kadar Si rendah mengakibatkan LTA dapat menyerap kation dengan baik, sehingga memiliki nilai kapasitas tukar kation (KTK) yang tinggi sekitar 5, 62 meq/g. Disamping nilai KTK yang tinggi, zeolit LTA dengan kadar Si rendah juga memiliki volume pori yang besar mencapai $0,5 \text{ cm}^3$ tiap cm^3 volume (Breck, 1956).

Bahan kimia untuk sintesis zeolit-A diantaranya NaOH, NaAlO_2 dan Na_2SiO_2 . Rumus molekul zeolit-A adalah $\text{Na}_{12}[\text{SiO}_2]_{12}(\text{AlO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$. Zeolit-A memiliki kadar Si rendah, akan tetapi memiliki kadar aluminium yang tinggi, adanya aluminium tersebut meningkatkan muatan negatif pada permukaan zeolit. Meningkatnya muatan negatif karena adanya struktur tetrahedral AlO_4^{5-} , sehingga zeolit LTA dapat diaplikasikan untuk penukar kation yang baik (Byrappa, 2013). Ilustrasi mekanisme transformasi fasa padatan hingga terbentuk kristal zeolit ditunjukkan pada Gambar 2.12



Gambar 2.12 Mekanisme transformasi fasa padatan zeolit (Davis, 1992).

Struktur zeolit LTA tersusun oleh SBU berbentuk kubus sederhana yang berikatan membentuk kerangka sodalit menyerupai empat cincin rangkap (8 tetrahedra). Mekanisme pembentukan kerangka zeolit terdapat pada Gambar 2.13. Zeolit-A memiliki struktur pori tiga dimensi yang saling tegak lurus pada tiap arah x,y,z. Unit sel zeolit-A berbentuk kubik dengan ukuran $a=24,6 \text{ \AA}$, sedangkan tiap sel kubik $a_0= 12,3 \text{ \AA}$ space group $Pm3m$ (Byrappa, 2013).



Gambar 2.13 Mekanisme terbentuknya struktur zeolit LTA (Yamazaki, 2000).

2.4.1 Komposit Membran Polimer dengan Zeolit

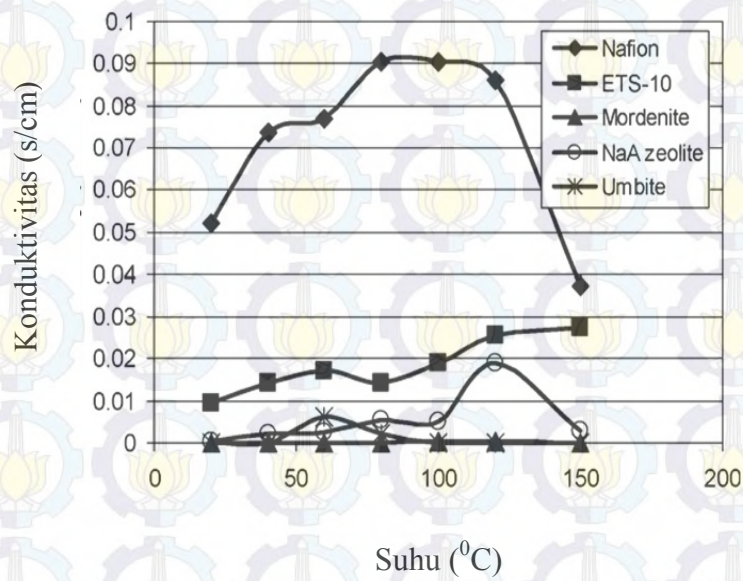
Kerangka zeolit memiliki kemampuan memfasilitasi mobilitas pertukaran kation dengan baik. Adanya proses pertukaran kation pada kerangka zeolit, mengakibatkan perubahan sifat kimia dan fisika dari zeolit tersebut. Perubahan sifat zeolit meliputi kestabilan termal, kemampuan adsorpsi dan kapasitas situs aktif yaitu gugus fungsi asam yang terdapat pada saluran diantara kerangka zeolit (Hibino, 1993). Hal tersebut melandasi zeolit sebagai material potensial untuk dimanfaatkan sebagai bahan konduktor (Yamamoto, 2000).

Membran *pure* zeolit dapat dengan baik berperan sebagai membran penukar kation, akan tetapi membran ini sangat rapuh atau memiliki sifat mekanik yang sangat rendah dan kurang ekonomis untuk pemanfaatan skala industri. (Berry, 2000 dan Caro, 2000). Oleh karena itu, perlu adanya material pendukung

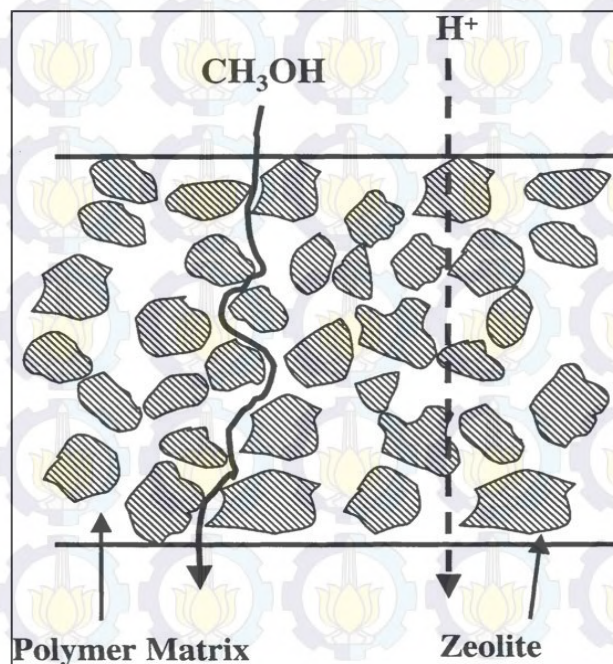
untuk mengoptimalkan fungsi zeolit pada membran penukar ion. Membran komposit polimer-zeolit merupakan komposisi yang tepat dan menjanjikan sebagai membran penukar ion. Zeolit berperan sebagai konduktor proton yang baik dan polimer memiliki susunan struktur yang fleksibel, sehingga kombinasi membran tersebut diharapkan memiliki sifat kimia dan fisika yang baik untuk aplikasi pada sel bahan bakar (Libby, 2003). Membran komposit polimer-zeolit memiliki nilai konduktivitas proton yang tinggi dan tahan terhadap suhu operasi tinggi hingga 100°C .

Konduktivitas proton membran komposit meningkat karena zeolit memiliki sifat adsorben air yang baik. Berdasarkan Gambar 2.14, ditampilkan kurva konduktivitas proton membran komposit polimer-zeolit terhadap waktu pada rentang suhu hingga 150°C . Kurva pada Gambar 2.14, menginformasikan bahwa membran komposit memiliki nilai konduktivitas proton lebih rendah dibandingkan dengan membran Nafion. Akan tetapi, membran komposit memiliki kestabilan termal yang baik dibandingkan dengan membran Nafion, pada suhu 100°C membran komposit zeolit-A mengalami kenaikan nilai konduktivitas hingga suhu 120°C . Hal tersebut karena kemampuan zeolit dalam mengadsorb air, sehingga mobilitas proton tetap berjalan dengan baik saat suhu dinaikan (Shanco, 2007).

Membran komposit polimer-zeolit memiliki kestabilan termal yang baik, akan tetapi nilai konduktivitasnya lebih rendah dibandingkan dengan membran Nafion. Skema perjalanan proton dan metanol ditunjukkan pada Gambar 2.15. Adanya zeolit pada membran komposit polimer dapat membentuk *path way* untuk proton, dan menghambat laju dari metanol. Oleh karena itu, membran komposit polimer-zeolit selain memiliki nilai konduktivitas proton yang cukup tinggi juga dapat menurunkan nilai permeabilitas metanol (Libby, 2003).

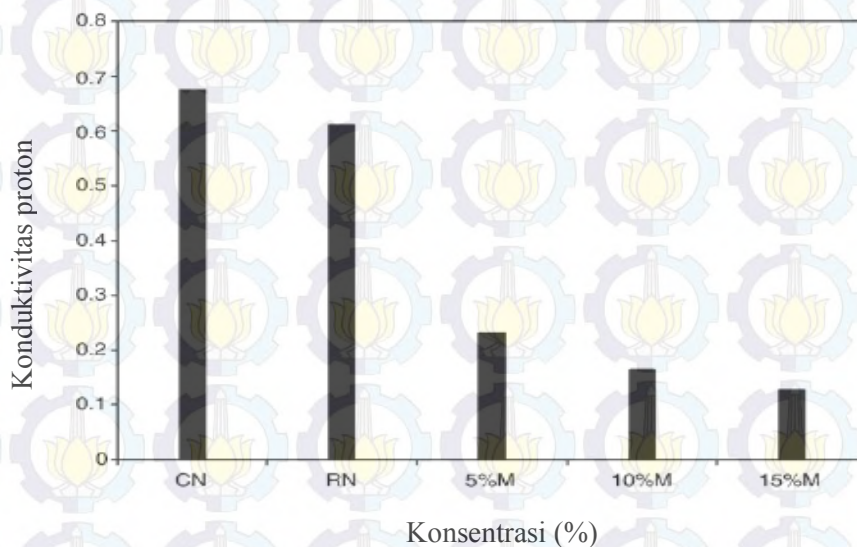


Gambar 2.14. Grafik nilai proton konduktivitas terhadap suhu pada membran komposit polimer dengan berbagai tipe zeolit dan membran Nafion (Shanco, 2007)

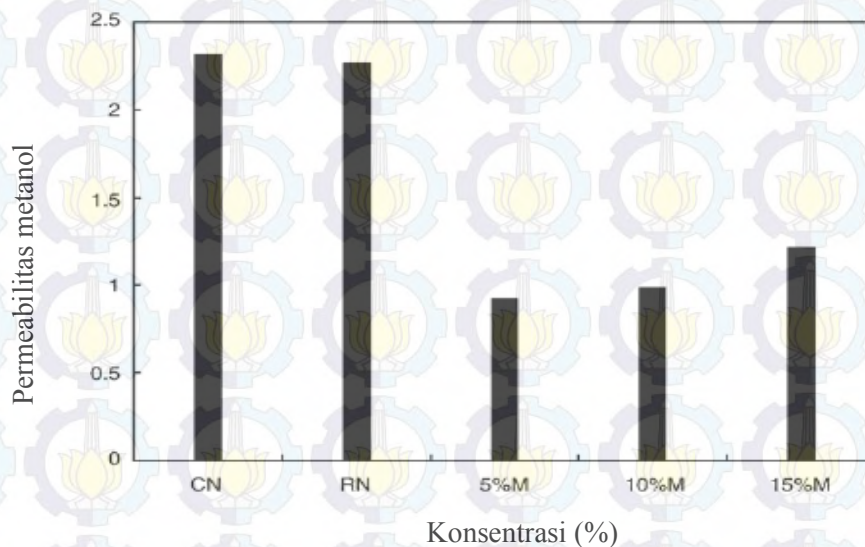


Gambar 2.15 Skema mobilitas H^+ dan metanol pada membran komposit polimer zeolit (Libby, 2003).

Peranan zeolit sebagai penukar ion, mendasari zeolit diaplikasikan pada sel bahan bakar. Berikut beberapa tipe zeolit yang telah diaplikasikan pada sel bahan bakar. Zeolit tipe A digunakan sebagai material komposit Nafion® (Li, 2007). Penelitian tersebut menginformasikan nilai konduktivitas proton dan permeabilitas metanol, dengan variasi konsentrasi zeolit seperti yang (Gambar 2.16). Variasi konsentrasi zeolit-A mempengaruhi besarnya nilai konduktivitas proton dan permeabilitas metanol. Konsentrasi zeolit-A 5% memiliki nilai konduktivitas yang lebih besar dibandingkan dengan variasi konsentrasi yang lain yaitu sebesar 0,23 S/cm, permeabilitas metanol sebesar $0,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Bila dibandingkan dengan membran Nafion® murni membran komposit zeolit-A/Nafion®, memiliki nilai konduktivitas proton yang jauh lebih rendah. Akan tetapi membran Nafion murni memiliki permeabilitas metanol yg jauh lebih besar dibandingkan membran komposit, ditunjukkan pada Gambar 2.17 sehingga membran tersebut kurang dapat optimal dalam kinerjanya.



Gambar 2.16 Konduktivitas proton pada membran komersial Nafion 117 (CN), recast Nafion (RN) dan membran komposit zeolit NaA/Nafion yang divariasikan konsentrasinya sebesar 5 %, 10 % dan 15 % (Li, 2007)



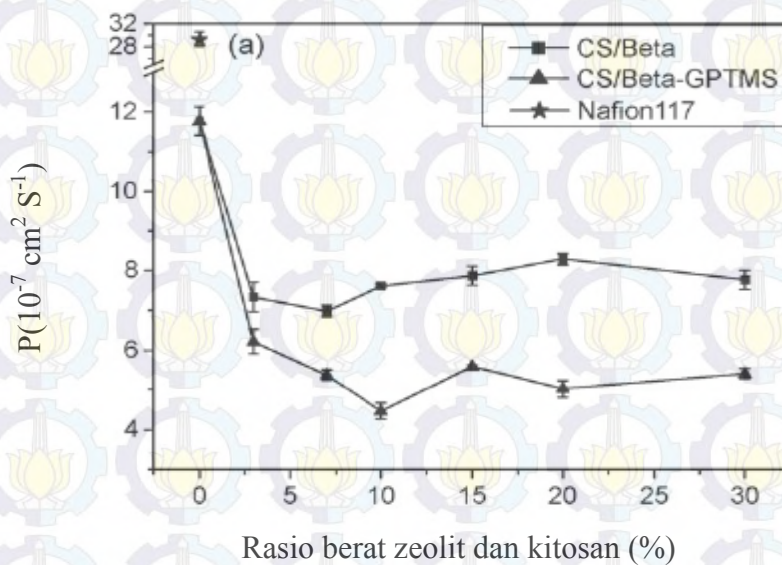
Gambar 2.17 Permeabilitas metanol pada membran komersial Nafion 117 (CN), recast Nafion (RN) dan membran komposit zeolit NaA/Nafion yang divariasikan konsentrasinya sebesar 5 %, 10 % dan 15 % (Li, 2007).

Tipe zeolit lain yang telah diteliti yaitu tipe zeolit beta. Wang (2010) melaporkan membran komposit zeolit beta/kitosan, dengan variasi konsentrasi zeolit beta. Pada Tabel 2.2 ditampilkan nilai konduktivitas proton yang dipengaruhi oleh konsentrasi zeolit beta. Konsentrasi zeolit beta 3% menunjukkan nilai konduktivitas tertinggi yaitu sebesar $1,53 \times 10^{-2}$ S/cm pada suhu 30°C .

Tabel 2.2 Nilai konduktivitas proton membran komposit zeolit beta/kitosan pada berbagai variasi konsentrasi zeolit beta

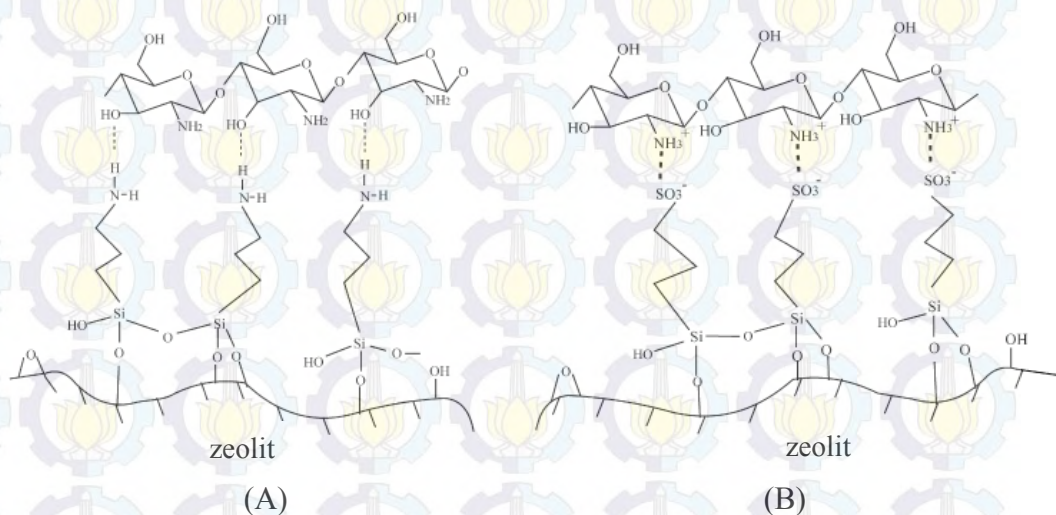
Membran	Konduktivitas proton (10^{-2} S/cm)						
	Rasio berat zeolit beta dengan kitosan (%)						
	0	3	7	10	15	20	30
Kitosan/beta	1,79	1,53	1,49	1,40	1,37	1,30	1,27

Sumber: Wang, 2010



Gambar 2.18 Permeabilitas metanol dari membran Nafion 117, kitosan murni, dan kitosan/zeolit beta pada 2M (Wang, 2010)

Tipe zeolit berikutnya yang telah diteliti adalah zeolit Y. Hong Wu dkk (2007) melaporkan modifikasi permukaan zeolit Y pada membran komposit zeolit Y/kitosan. Nilai konduktivitas proton pada membran komposit zeolit Y/kitosan ditunjukkan pada Tabel 2.3. Interaksi antar muka yang terjadi antara kitosan dan zeolit diilustrasikan pada Gambar 2.19.



Gambar 2.19 Ilustrasi interaksi antarmuka pada zeolit termodifikasi dengan kitosan (A) membran kitosan- H_2NY dan (B) membran kitosan- HO_3SY (Hong Wu dkk, 2007)

Tabel 2.3 Nilai konduktivitas proton membran Nafion 117, kitosan dan komposit zeolit Y/kitosan ($\times 10^{-2}$ S/cm)

Membran	Konsentrasi zeolit (%)						
	0	10	20	30	40	50	60
Nafion 117	6,91						
Kitosan	2,61						
Kitosan-NaY		2,30	2,13	1,91	1,91	1,77	1,70
Kitosan-H ₂ NY		2,09	1,94	1,75	1,61	1,51	1,63
Kitosan-HO ₃ SY		2,58	2,39	2,12	2,07	1,90	1,94

Sumber: Hong Wu dkk, 2007

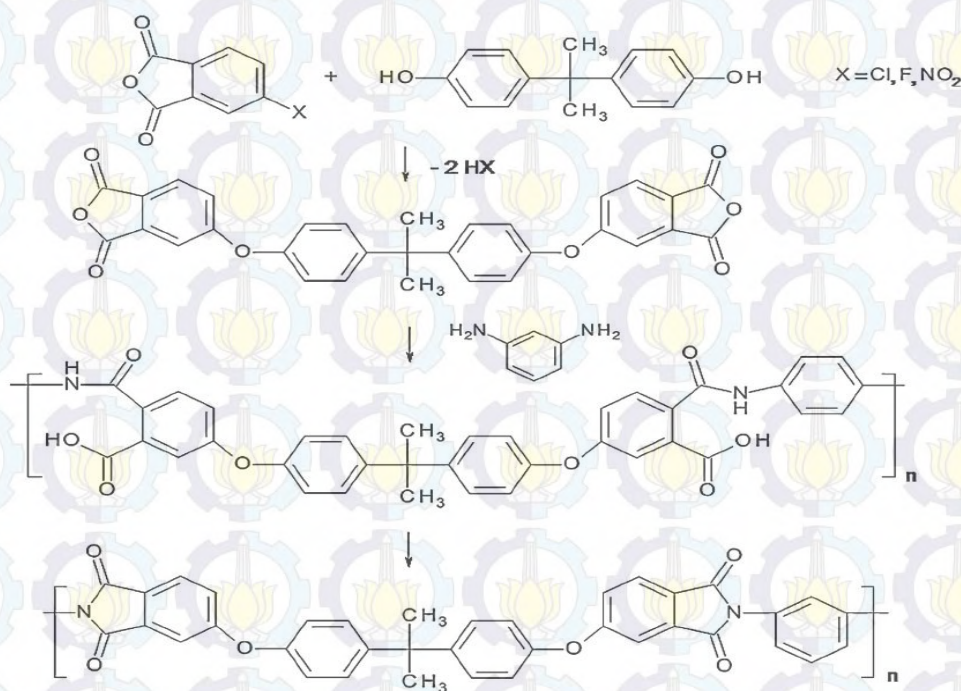
Dari uraian di atas dan didukung oleh hasil-hasil penelitian yang telah dilakukan, maka pada penelitian ini digunakan tipe zeolit-A. Zeolit-A merupakan salah satu jenis zeolit sintesis yang banyak diteliti dan diaplikasikan. Zeolit-A dipilih untuk penelitian ini, sebagai material komposit pada membran polimer kitosan, karena memiliki banyak kelebihan diantaranya:

1. Zeolit-A sangat baik digunakan dalam proses adsorpsi dan pertukaran ion
2. Sintesis zeolit dapat dilakukan pada suhu rendah (90-100)⁰C, sehingga tidak membutuhkan energi yang banyak (Widiastuti dkk, 2009).
3. Zeolit-A dapat diaplikasi dalam bidang laboratorium hingga industri, sebagai adsorben, katalis maupun membran pemisahan gas (Wang, 2007)
4. Sintesis zeolit-A sederhana, mudah dan biaya yang dibutuhkan terjangkau. Selain itu alat dan bahan yang digunakan untuk sintesis maupun karakterisasi juga mudah didapatkan.

2.5 Plastisizier Polieterimida (PEI)

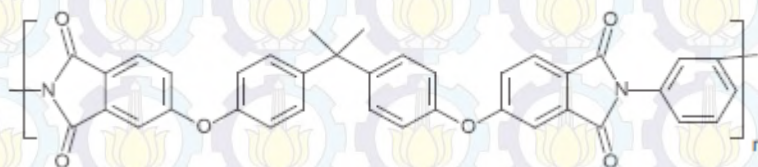
Polieterimida mulai diproduksi oleh General Electric pada tahun 1982. Polieterimida tersusun dari gabungan imide dan larut dalam larutan polar seperti N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) atau N,N-dimethylformamide (DMF) (Kim dan Tak, 200). Polieterimida memiliki kestabilan termal hingga 260 ⁰C. Kombinasi grup imide menjadikan PEI memiliki rantai yang kuat, sehingga tahan terhadap

panas dan sifat mekanik yang baik. Adanya penggabungan gugus eter menjadikan PEI memiliki karakter elastik yang baik, sehingga sering dimanfaatkan untuk industri plastik (Kirby, 1992). Polieterimida terbentuk melalui proses sintesis dari phenylenediamine dan grup imida (Gambar 2.20). Struktur PEI ditunjukkan pada Gambar 2.21.



Gambar 2.20 Skema proses sintesis polieterimida (Heath DR, 1974)

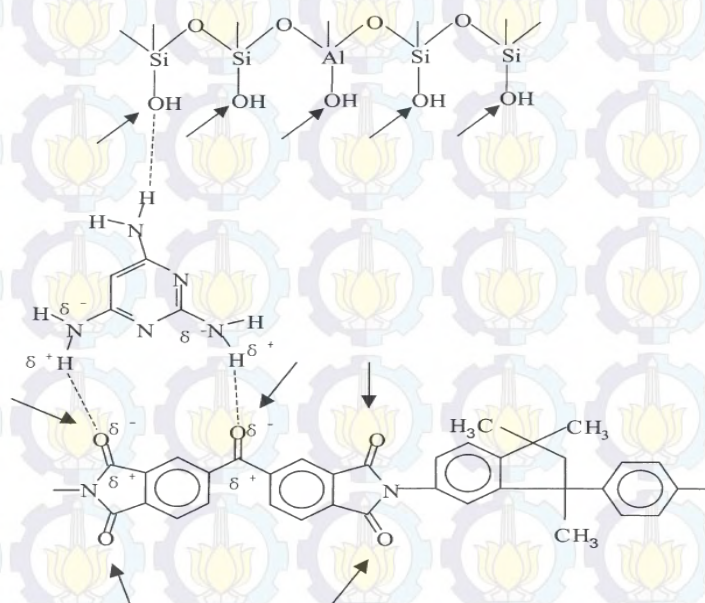
Polieterimida memiliki gugus karbonil dan dapat berinteraksi dengan material lain seperti *filler* anorganik dan struktur polieterimida diperlihatkan pada Gambar 2.21.



Gambar 2.21 Ultem® Polieterimida (Plastics International)
<http://www.plasticsintl.com/>; 2012, accessed Oct 2012.

Pada penelitian Hyun 2001 melaporkan interaksi contoh lain dari material *plaztiszier* yaitu polyimida dengan material *filler* anorganik zeolit. Poliimida juga tersusun dari grup imida dan memiliki gugus karbonil yang mirip dengan

polieterimida. Gugus karbonil pada poliimida juga dapat berinteraksi dengan gugus hidroksil dari zeolit, keduanya membentuk ikatan hidrogen. Hyun menambahkan 2,4,6-triaminopirimidin (TAP) untuk memperkecil ukuran pori-pori, sehingga selektivitas membran dapat ditingkatkan. Interaksi TAP dengan polyimida ditunjukkan pada terbentuknya ikatan hidrogen. Ikatan hidrogen terjadi karena adanya interaksi gugus amina primer pada TAP dan gugus karbonil pada polyimida. Skema interaksi antara poliimida, zeolit dan 2,4,6-triaminopirimidin (TAP) ditunjukkan pada Gambar 2.22.



Gambar 2.22 Skema interaksi poliimida, zeolit dan 2,4,6-triaminopirimidin (TAP) (Hyun, 2001).

Poliimida untuk sel bahan bakar dilaporkan Nakamoto (2004). Poliimida dan phosphosilika gel dikomposisikan pada range, 20 %berat:80 %berat hingga 80 %berat:20 %berat, dan variasi suhu operasi (25-150)⁰C. Penelitian Nakamoto pada komposisi PI:phosphosilika (25 %berat:75 %berat) memiliki nilai konduktivitas proton yang paling besar yaitu 2×10^{-3} S/cm, 150⁰C. Berdasarkan penelitian Nakamoto tersebut 4 tahun kemudian Tadanaga (2008) melaporkan menggunakan material yang sama yaitu polyimida dan phosphosilika dengan komposisi pada kondisi optimum, akan tetapi suhu operasi membran ditingkatkan. Pada saat suhu operasi ditingkatkan menjadi 180⁰C, membran tetap dapat bekerja optimal ditandai dengan meningkatnya nilai konduktivitas proton menjadi $2,5 \times$

10^{-3} S/cm. Pada tahun 2010, Nguyen melaporkan membran komposit PI/ Nafion[®]. Nilai konduktivitas proton membran komposit PI/Nafion[®] $7,7 \times 10^{-2}$ S/cm, nilai tersebut masih lebih rendah dibandingkan dengan membran Nafion[®] yaitu $7,9 \times 10^{-2}$ S/cm. Nilai konduktivitas proton membran komposit lebih rendah bila dibandingkan dengan membran Nafion[®], akan tetapi membran komposit PI/ Nafion[®] mengalami peningkatan kinerja. Hal tersebut ditandai dengan menurunnya permeabilitas metanol yaitu sebesar $3,36 \times 10^{-8}$ Pcm²S⁻¹, dibandingkan dengan nilai permeabilitas metanol membran Nafion[®] sebesar $2,76 \times 10^{-6}$ Pcm²S⁻¹.

Polieterimida dan poliimida memiliki kemiripan struktur dan kelebihan-kelebihan yang hampir sama. Berdasarkan uraian dan hasil penelitian yang telah dilakukan diatas, maka pada penelitian ini dipilih material *plastisizier* polieterimida. Keunggulan sifat kimia dan fisika dari polieterimida, diharapkan dapat meningkatkan kinerja membran komposit zeolit-A/kitosan untuk aplikasi *Proton Exchange Membran Fuel Cell*.

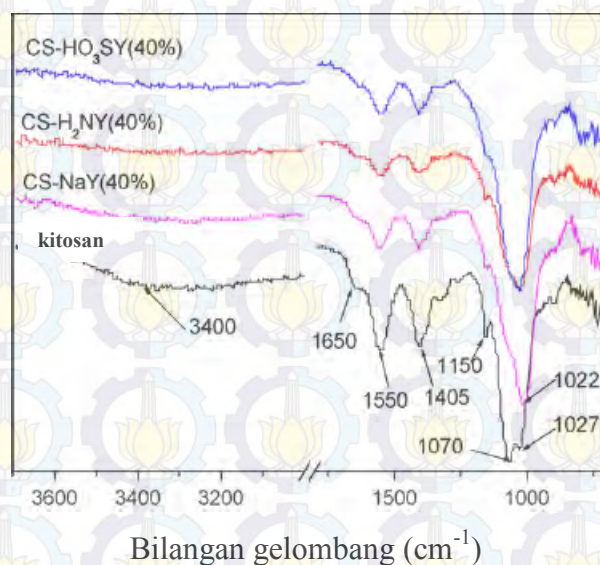
2.6 Karakterisasi Membran Komposit Kitosan/Zeil-A dengan Penambahan Polieterimida

Karakterisasi membran dilakukan untuk mengetahui sejauh mana kinerja membran untuk sel bahan bakar. Penentuan kinerja membran dapat diamati dari sifat fisik dan kimia membran yang terbentuk. Secara fisik dapat dikarakterisasi menggunakan instrument FTIR, XRD, SEM dan TGA, sedangkan secara kimia dapat dikarakterisasi dari konduktivitas proton.

2.6.1 Fourier Transform Infra Red (FTIR)

Karakterisasi membran komposit kitosan/zeolit menggunakan instrument FTIR, bertujuan untuk mengidentifikasi gugus-gugus fungsi yang terbentuk pada membran. Gugus fungsi dapat teridentifikasi karena adanya gerakan vibrasi molekul-molekul, sebagai akibat adanya sinar *infra red* yang mengenai molekul. Data yang dihasilkan dari FTIR berupa spektra, dengan puncak-puncak spesifik pada bilangan gelombang tertentu. Selain dapat mengidentifikasi gugus-gugus fungsi intramolekul, FTIR juga dapat menganalisa interaksi antar molekul.

Sebagai contoh hasil spektra dari FTIR terlihat pada Gambar 2.23 Spektra tersebut merupakan hasil identifikasi membran kitosan dan zeolit berbagai tipe dengan kadar yang sama yaitu 40%. Spektra FTIR menunjukkan gugus-gugus spesifik seperti pada bilangan gelombang. Sebagai contoh membran kitosan akan memunculkan stretching pada bilangan gelombang 3400 cm^{-1} , puncak absorpsi sekitar 1650 dan 1550 cm^{-1} . Bilangan gelombang tersebut mengidentifikasi adanya gugus -OH dan gugus amida. Analisis tersebut dilakukan pada rentang bilangan gelombang $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (Hong Wu dkk, 2007)



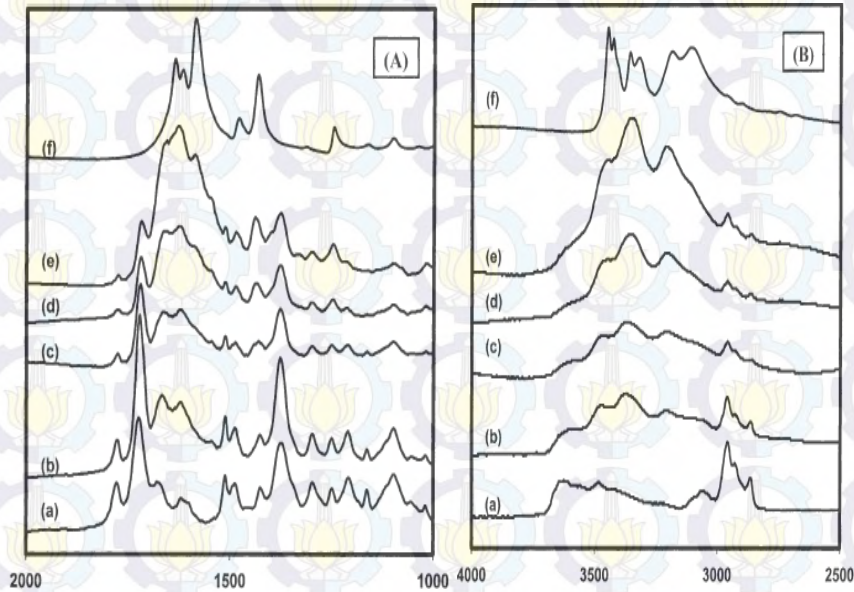
Gambar 2.23 Spektra FTIR membran kitosan dan membran kitosan/zeolit berbagai tipe pada konsentrasi sama (40%) (Hong Wu, 2007)

Pada penelitian Hyun (2001), menginformasikan adanya interaksi antara grup amina dari TAP dan grup karbonil dari poliimida membentuk ikatan hidrogen. Peak yang muncul pada spektra IR PI, TAP dan membran PI/TAP diinformasikan pada Tabel 2.4 dan Gambar 2.24

Tabel 2.4 Puncak spektra IR PI, TAP dan membran PI/TAP

Membran	Grup karbonil		Grup amina	
	Imida	benzhopenon	<i>Stretching</i>	<i>Bending</i>
PI	1777	1679		
TAP			3447	1635
PI/TAP	1776	1666		

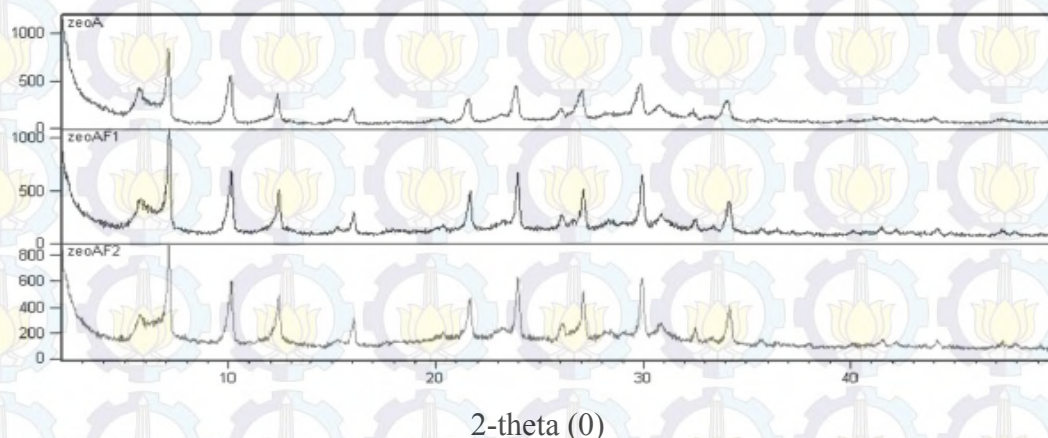
Sumber :Hyun, 2001



Bilangan gelombang (cm^{-1})
 Gambar 2.24 Spektra FTIR (a)PI (b-e) PI/TAP (f) TAP (Hyun, 2001)

2.6.2 Difraksi Sinar-X (XRD)

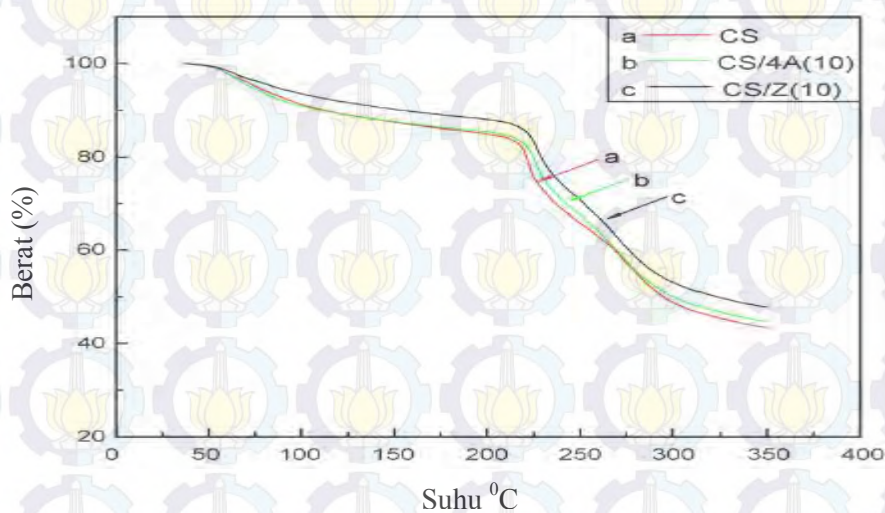
Karakterisasi menggunakan XRD bertujuan untuk mengetahui struktur dan jenis mineral penyusun dari suatu sampel. Data yang diperoleh dari karakterisasi XRD adalah spektra dan 2-theta, kemudian dilakukan pencocokan 2-theta yang teridentifikasi dengan 2-theta dari data *Joint Commite on Powder Diffraction Standard* (JCPDS) (Braun, 1987). Sehingga dapat diketahui stuktur kristalinitas dari sampel. Pada Gambar 2.25 diGambarkan hasil spektra XRD pada modifikasi zeolit-A. Spektra tersebut memperlihatkan kristalinitas dari tipe zeolit yang dianalisis.



Gambar 2.25 Hasil spektra modifikasi zeolit-A (Li, 2007).

2.6.3 Thermogravimetry Analysis (TGA)

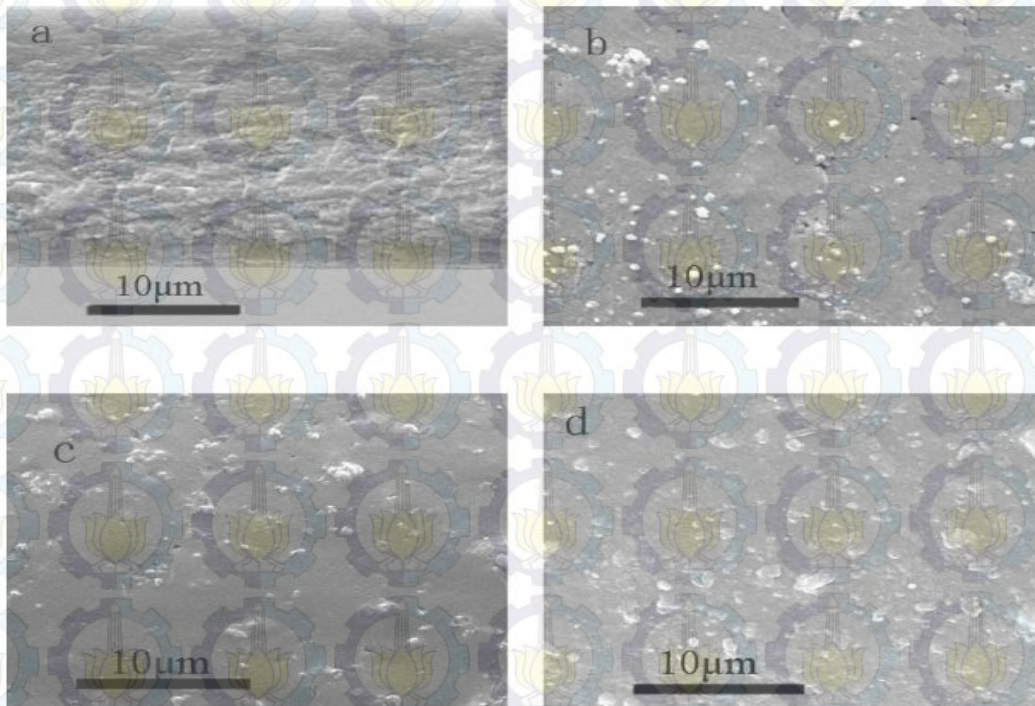
Thermogravimetry merupakan teknik karakterisasi untuk mengetahui kemurnian sampel, dekomposisi material, degradasi termal, stabilitas termal, reaksi kimia yang melibatkan perubahan berat yang disebabkan absorpsi, desorpsi dan kinetika kimia. Variabel yang diukur dari teknik ini adalah perubahan berat sampel terhadap proses pemanasan. Contoh hasil pengukuran menggunakan TGA ditunjukkan pada Gambar 2.26.



Gambar 2.26 Hasil pengukuran TGA dari membran kitosan, kitosan/4A(10) dan kitosan/Z (10) (Wang, 2007).

2.6.4 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Upaya untuk mengetahui morfologi membran (Wu, 2007 dan Lee, 2011) dengan pemetaan (*mapping*) dan EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) dilakukan karakterisasi menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscopy*). Sebagai contoh hasil SEM untuk mengetahui morfologi permukaan membran kitosan ditunjukkan pada Gambar 2.27.



Gambar 2.27 Hasil foto SEM dari membran kitosan dan membran kitosan/zeolit berbagai tipe dengan konsentrasi sama (20%) (a) kitosan, (b) CS-NaY, (c) CS-H₂NY, (d) CS-HO₃SY (Wu,2007)

2.6.5 Pengukuran konduktivitas proton menggunakan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS)

Konduktivitas proton pada membran komposit yaitu, kitosan/zeolit-A diidentifikasi kinerja membrannya dengan mengukur nilai konduktivitas proton. Semakin tinggi kemampuan membran menghantarkan proton, maka semakin baik kinerja membran tersebut dan dapat diaplikasikan dalam *fuel cell*. Nilai R yang diperoleh dari hasil pengukuran dapat digunakan untuk menentukan konduktivitas proton ditentukan dengan Persamaan 2.7 ,

$$\text{Konduktivitas} = \frac{L}{AR} \quad (2.7)$$

Keterangan dari persamaan tersebut yaitu, L (cm) adalah ketebalan, A (cm²) adalah luas area membran yang diuji, dan R adalah tahanan membran pada keadaan khusus. Nilai konduktivitas proton membran kitosan dengan zeolit berbagai tipe dapat diketahui dari Tabel 2.4

Tabel 2.4 Konduktivitas proton membran kitosan dengan zeolit berbagai tipe (Wu, 2007)

Membran	Konduktivitas Proton ($\times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$)
CS	2,61
CS-NaY (20%)	2,13
CS-H ₂ NY (20%)	1,94
CS-HO ₃ SY (20%)	2,39

BAB 3

METODA PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah ayakan 100 mesh, corong *Bunchner*, indikator pH, termometer, cawan petri, magnetik stirer, hot plate, botol polipropilen (PP), *furnice* dan peralatan-peralatan gelas yang mendukung dalam percobaan ini seperti erlemeyer, beaker glass, kaca arloji dll. Membran yang terbentuk selanjutnya dikarakterisasi menggunakan *Fourier Transform Infra Red (FTIR)*, *Scanning Electron Magnetic (SEM)*, uji tarik, *Thermogravimetry Analysis (TGA)* dan *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*.

3.1.2 Bahan

Bahan- bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah limbah udang kulit udang, dan bahan kimia pro analisis meliputi NaOH, NaAlO₂, Na₂SiO₃, CH₃COOH, HCl pekat, H₂SO₄ pekat, Polieterimida (PEI) dengan berat molekul 1000, akuades, akua demineralisasi, dan Dimetil Formamida.

3.2 Prosedur Penelitian

3.2.1 Ekstraksi Kitin dari Limbah Kulit Udang

Limbah kulit udang dibersihkan dari kepala, ekor dan sisa daging yang menempel pada kulit udang, kemudian kulit udang dicuci bersih dan dijemur hingga kering. Kulit udang yang telah kering dihaluskan menggunakan bead-milling dan diayak menggunakan ayakan 100 mesh, sehingga dihasilkanlah serbuk kulit udang. Proses serbuk kulit udang selanjutnya adalah pemisahan protein yang terdapat dalam serbuk kulit udang (deproteinasi) dan pemisahan mineral dalam serbuk kulit udang (demineralisasi).

a. Deproteinasi dalam serbuk kulit udang

Serbuk kulit udang dilarutkan pada NaOH 3,5% dengan perbandingan 1:10 (berat/volume), kemudian dilakukan pengadukan menggunakan pengaduk magnetik pada suhu 65 °C selama 2 jam, setelah itu endapan serbuk kulit udang dipisahkan dari filtratnya menggunakan saringan kain dan corong *Buchner*. Endapan serbuk kulit udang yang diperoleh selanjutnya dicuci menggunakan akuades hingga pH air cucian netral, diuji menggunakan kertas lakmus. Endapan serbuk kulit udang dengan pH netral kemudian dikeringkan menggunakan oven vakum pada suhu 100 °C selama 4 jam. Proses deproteinasi diakhiri dengan pengujian ninhidrin untuk memastikan serbuk kulit udang yang telah kering, tidak mengandung protein.

b. Demineralisasi serbuk kulit udang

Serbuk udang hasil proses deproteinasi selanjutnya dilarutkan dalam HCl 1N dengan perbandingan 1:15 (berat/volume). Larutan tersebut diaduk menggunakan pengaduk magnetik pada suhu ruangan selama 30 menit. Endapan yang terbentuk dipisahkan dari filtratnya menggunakan saringan kain dan corong *Buchner*, selanjutnya endapan tersebut dicuci menggunakan aqua demineralisasi (aqua DM) hingga pH air cucian menjadi netral dan diuji menggunakan kertas lakmus. Endapan serbuk kulit udang yang telah netral dikeringkan menggunakan oven pada suhu 100 °C selama 4 jam.

3.2.2 Transformasi Kitin Menjadi Kitosan (Deasetilasi)

Serbuk kulit udang hasil proses demineralisasi direbus menggunakan larutan NaOH 60% dengan perbandingan 1:10 (berat/volume) pada suhu 120 °C selama 4 jam. Endapan yang terbentuk dipisahkan dari filtratnya menggunakan saringan kain dan corong *Buchner*, selanjutnya endapan tersebut dicuci hingga pH air cucian netral. Endapan serbuk kulit udang yang telah netral dikeringkan menggunakan oven vakum pada suhu 100 °C selama 4 jam. Endapan kering yang terbentuk adalah polimer kitosan. Terbentuknya kitosan dari proses deasetilasi kitin serbuk kulit udang di uji menggunakan FTIR (Ma, 2012)

3.2.3 Sintesis Zeolit-A

Sintesis Zeolit-A melalui beberapa tahap diantaranya tahap pertama yaitu menyiapkan larutan sintesis zeolit-A dengan perbandingan komposisi molar 3,165 Na_2O ; 1 Al_2O_3 ; 1,926 SiO_2 ; 128 H_2O . Langkah selanjutnya adalah membuat larutan sintesis pada botol polipropilen (PP), kedalam botol PP dimasukan 2,82 gram NaOH dan 85,68 gram air demineralisasi kemudian larutan diaduk dengan pengaduk magnetik pada suhu kamar hingga larut sempurna. Kemudian larutan NaOH dibagi menjadi dua bagian dengan volume yang sama, serta diberi nama larutan A dan B. Seberat 7,69 gram NaAlO_2 ditambahkan ke dalam larutan A, sedangkan dalam larutan B ditambahkan dengan 13,49 gram Na_2SiO_3 . Kedua larutan tersebut masing-masing dilakukan pengadukan menggunakan pengaduk magnetik pada suhu kamar, dengan kondisi botol PP tertutup selama 20 menit hingga larutan menjadi jernih. Langkah berikutnya dilakukan penambahan larutan B ke dalam larutan A, kemudian dilakukan pengadukan menggunakan pengaduk magnetik pada suhu ruang selama 10 menit. Tahap kedua yaitu memasukan larutan sintesis zeolit dari tahap satu ke dalam *stainless steel autoclave* dengan kondisi hidrotermal pada suhu 100 $^{\circ}\text{C}$ selama 5 jam. Kemudian larutan dicuci dengan air demineralisasi hingga air cucian mencapai pH 8. Langkah terakhir yaitu pengeringan endapan yang diperoleh menggunakan oven, pada suhu 80 $^{\circ}\text{C}$ selama 24 jam (Byrappa, 2013).

3.2.4 Pembentukan Membran Komposit Kitosan/Zeolit-A dengan Penambahan Polieterimida

Pembuatan membran komposit diawali dengan membuat membran polieterimida (PEI). Membran PEI dibuat dengan cara melarutkan PEI dalam DMF dan diaduk menggunakan pengaduk magnetik pada suhu 60 $^{\circ}\text{C}$, 3 jam (Lee, 2012). Larutan PEI selanjutnya dicetak pada plat kaca menggunakan metode inversi fasa, dan dikeringkan pada suhu ruangan. Variasi konsentrasi PEI yaitu 16%, 19%, 22% dan 25%. Pembentukan membran komposit selanjutnya yaitu melapisi membran PEI dengan *dope* kitosan/zeolit-A. *Dope* kitosan/zeolit-A dibuat dengan cara, membagi larutan 75 ml asam asetat 2% dalam dua erlemeyer a dan b. Pada erlemeyer a ditambahkan 1,5 gram kitosan, diaduk menggunakan

pengaduk magnetik pada suhu 80°C hingga larut sempurna. Pada erlemeyer b ditambahkan 0,45 gram zeolit-A (30% dari berat kitosan) larutan tersebut diultrasonik selama 30 menit. Selanjutnya larutan b dicampur dengan larutan a, diaduk selama 2 jam, 80°C. Setelah 2 jam larutan di ultrasonik selama 30 menit dan didiamkan selama 30 menit. Selanjutnya pembentukan membran komposit, yaitu dengan merendam membran PEI pada *dope* kitosan/zeolit-A. Membran yang telah terbentuk kemudian dikeringkan pada suhu ruang, setelah kering direndam dalam H₂SO₄, 2M selama 24 jam untuk proses ikat silang pada membran komposit tersebut, dan selanjutnya membran dicuci dengan aqua DM untuk menghilangkan sisa pelarut, dan dikeringkan pada suhu ruangan. Membran komposit kitosan-zeolit-A dengan penambahan Polieterimida yang telah terbentuk kemudian diuji menggunakan FTIR untuk mengetahui interaksi yang terjadi. Membran juga dilakukan uji konduktivitas untuk mengetahui pengaruh penambahan Polieterimida dengan zeolit-A pada membran kitosan terhadap konduktivitas membran komposit, menggunakan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS). Suhu operasi yang digunakan pada EIS adalah 60 °C dan 80 °C. Variasi suhu ini dilakukan untuk mengetahui kinerja membran pada suhu tinggi, sehingga dihasilkan membran untuk *Proton Exchange* yang lebih baik dibandingkan dengan sel bahan bakar lainnya pada masa ini, akan tetapi karena keterbatasan alat uji konduktivitas maka variasi suhu dibatasi hanya sampai 80 °C.

3.2.5 Karakterisasi Membran Komposit Kitosan-Zeolit-A dengan penambahan Polieterimida

3.2.5.1 Karakterisasi Membran Menggunakan FTIR

Penentuan gugus fungsional dan interaksi yang terjadi dari membran komposit kitosan/zeolit-A dengan penambahan Polieterimida, dilakukan menggunakan alat spektrofotometer FTIR. Sampel dihaluskan selanjutnya dimasukkan ke cetakan pelet dan dimasukkan ke tempat sampel, untuk direkam spektra pada daerah 400 – 4000 cm⁻¹.

3.2.5.2 Pengukuran Konduktivitas Menggunakan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS)

Membran komposit kitosan/zeolit-A dengan penambahan Polieterimida dilakukan pengujian konduktivitas menggunakan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS), sebelum dilakukan pengujian membran direndam dalam H_2SO_4 0,2 M selama 1 hari. Pengukuran membran dilakukan dalam sel konduktivitas menggunakan *Frequency Response Analyser* dengan alat *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS), pada frekuensi $1-10^6$ Hz dan amplitudo 0,01 A. Data yang diperoleh dari pengukuran berupa resistensi atau tahanan membran komposit. Konduktivitas proton membran ($\sigma, \text{S/cm}$) dapat dihitung menggunakan data yang diperoleh dengan Persamaan 3.1

$$\text{Konduktifitas} = \frac{L}{AR} \quad (3.1)$$

keterangan:

L = ketebalan membran (cm)

A= luas area membran (cm^2)

R= tahanan membran pada keadaan khusus diperoleh dari hasil pengukuran EIS (Hendrana dkk, 2007).

3.2.5.3 *Scanning Electron Microscopy* (SEM)

Pada membran untuk mengetahui morfologinya dilakukan uji SEM, sebelum diujikan membran dikeringkan terlebih dahulu, kemudian membran dimasukan dalam nitrogen cair selama beberapa detik hingga mengeras. Selanjutnya membran dipatahkan kedua ujunganya dengan piset. Potongan membran ini dilapisi (*coating*) emas murni yang berfungsi sebagai penghantar. Untuk mengetahui morfologi penampang melintang, membran perlu dipreparasi terlebih dahulu. Proses preparasi membran menggunakan nitrogen cair, dengan cara merendam membran dalam nitrogen cair hingga mengeras selama 30 detik. Membran yang telah mengeras diangkat menggunakan dua pinset pada tepi kanan dan kiri, kemudian dipatahkan. Patahan tersebut yang digunakan untuk uji SEM.

3.2.5.4 Thermogravimetry Analysis (TGA)

Membran komposit kitosan-zeolit-A dengan penambahan Polieterimida dianalisis termal menggunakan TGA. Analisis membutuhkan membran seberat 10-20 mg, kemudian dikarakterisasi dengan laju peningkatan suhu 10°C per menit pada atmosfer udara (Mahdi dkk, 2010)

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini dilakukan melalui beberapa tahap diantaranya tahap pertama ekstraksi biopolimer kitosan dari limbah kulit udang dan sintesis zeolit-A sebagai *filler* anorganik pada matriks membran kitosan. Tahap kedua adalah pembentukan membran polieterimida dengan berbagai variasi konsentrasi. Tahap ketiga adalah pembentukan membran komposit dengan cara merendamkan membran polieterimida pada *dope* kitosan/zeolit-A. Membran komposit yang terbentuk kemudian dikarakterisasi menggunakan FTIR, uji konduktivitas proton, SEM dan TGA.

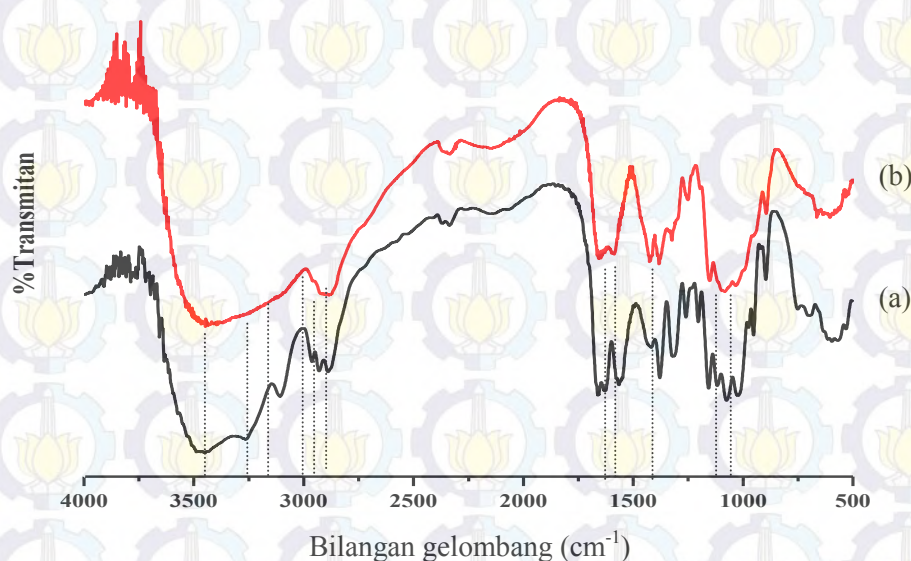
4.1 Hasil Ekstraksi Kitosan dari Limbah Kulit Udang

Ekstraksi kitosan dilakukan melalui beberapa tahap, diantaranya deproteinasi, demineralisasi dan deasetilasi. Ekstraksi kitin dari kulit udang melalui tahap deproteinasi dan demineralisasi. Tahap deproteinasi adalah proses pemisahan protein dari kulit udang dengan larutan NaOH (Sugita, 2009). Protein pada kulit udang berikatan kovalen dengan kitin dan secara fisik terdapat pada sisa daging atau kaki yang menempel pada cangkang, oleh karena itu untuk memperoleh hasil maksimal tahap deproteinasi, kulit udang harus bersih dari sisa daging maupun kaki udang. Proses deproteinasi yang telah berlangsung ditandai dengan perubahan serbuk kulit udang yang semula berwarna putih berubah warna menjadi kemerahan, perubahan ini terjadi karena pelepasan pigmen kulit udang. Serbuk kulit udang 320 gram menghasilkan 165,5 gram *crude* kitin. Penyusutan berat pada tahap deproteinasi sebesar 48,28%. Hal ini karena larutnya protein pada kulit udang dalam NaOH dan sebagian massa *crude* kitin hilang saat penyaringan.

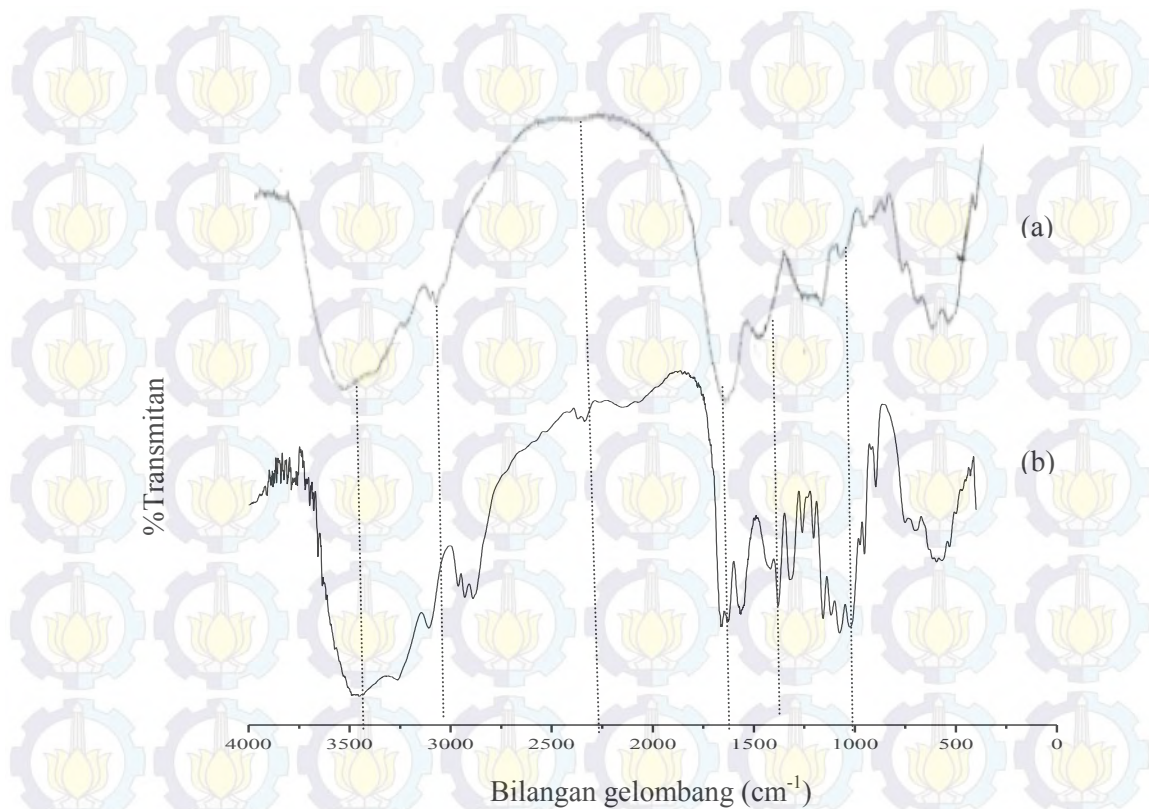
Kitin selain mengandung protein juga mengandung mineral. Oleh karena itu, perlu dilakukan demineralisasi, yaitu proses penghilangan mineral yang terkandung dalam kulit udang. Mineral-mineral yang terkandung dalam kulit

udang adalah CaCO_3 dan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Sugita, 2009). Mineral tersebut dapat mudah dihilangkan karena tidak terikat secara kimia, hanya terikat secara fisik. Proses berlangsungnya tahap demineralisasi ditandai dengan terbentuknya gelembung-gelembung CO_2 saat penambahan HCl. Sedangkan produk reaksi CaCl_2 dan $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ larut dalam air, sehingga dapat dengan mudah dipisahkan dari kitin yang berbentuk endapan. Hasil demineralisasi adalah kitin, dari berat *crude* kitin sebesar 165,5 gram menjadi 57,338 gram kitin. Pengurangan berat pada tahap demineralisasi sebesar 65,35%. Hal ini disebabkan mineral-mineral yang terkandung pada kulit udang larut dalam HCl dan beberapa massa kitin hilang saat proses penyaringan.

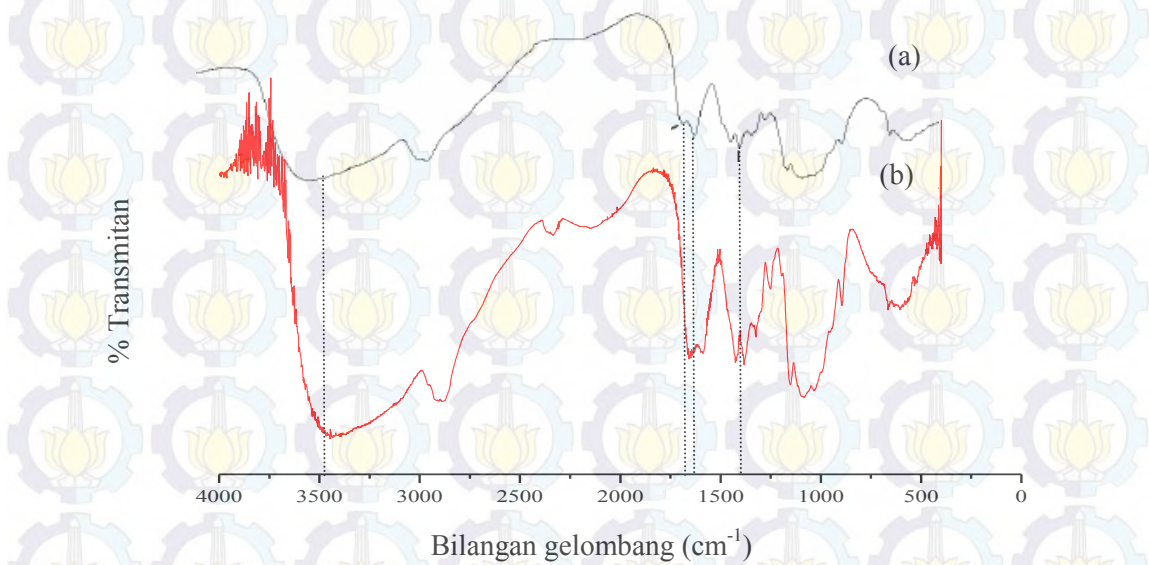
Tahap deasetilasi adalah tahap dimana kitin bertransformasi menjadi kitosan. Kitosan yang terbentuk berupa endapan putih kecoklatan. Dari 57,34 gram kitin diperoleh 44,82 gram kitosan. Warna kitosan lebih terang dibandingkan dengan kitin. Identifikasi telah terbentuknya kitin dan kitosan menggunakan spektroskopi infra merah. Hasil spektra FTIR kitin dan kitosan dapat diketahui pada Gambar 4.1. Spektra kitin dan kitosan hasil sintesis dibandingkan dengan spektra standar masing-masing seperti yang terlihat di Gambar 4.2 dan Gambar 4.3.



Gambar 4.1 Spektra FTIR (a) kitin (b) kitosan



Gambar 4.2 Spektra FTIR (a) kitin standar (Wijaya, 2007) (b) kitin hasil sintesis



Gambar 4.3 Spektra FTIR (a) kitosan standar (Guo, 2010) (b) kitosan hasil sintesis

Tabel 4.1 Berbagai Serapan FTIR Pada Kitin dan Kitosan

No	Jenis Vibrasi	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)		
		Kitin	Kitosan	Kitosan standart (Guo, 2010)
1	OH	3468,74	3451,38	3645-3200
2	N-H(-NHCOCH ₃)	3105,18 ; 1564,16	-	-
3	N-H(-NH ₂)	-	1592,13	1596
4	-CH ₃	2930,63	-	-
5	-CH ₂ -	2889,17	2888,2	2830-2815
6	C=O	1656,74	1648,06	1140-1070
7	-C-N-	1379,01	1324,04	1200-1020
8	-C-O-	1075,24 ; 1117,67	1085,85 ; 1152, 39	1140-1070

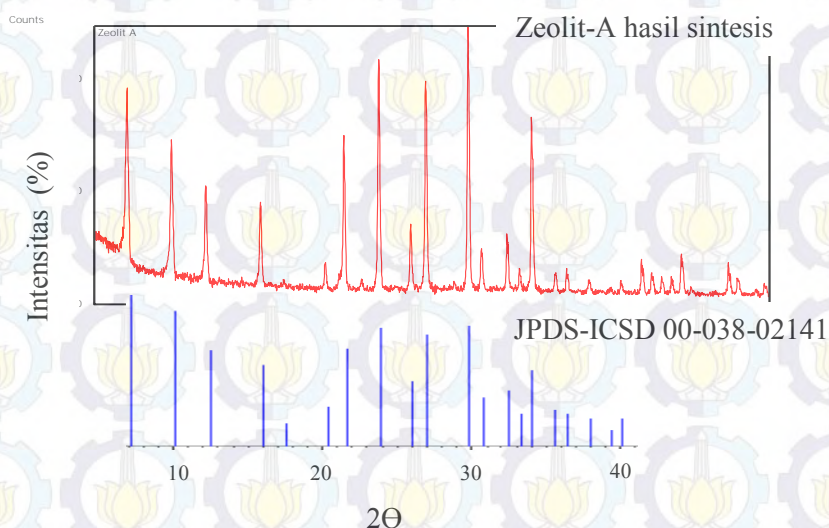
Dari Gambar 4.1 dan Tabel 4.1 dapat diketahui bahwa daerah serapan kitin pada bilangan gelombang 3468,74 cm⁻¹ membentuk pola melebar, daerah serapan ini menunjukkan vibrasi OH. Daerah serapan pada 3105,18 cm⁻¹ merupakan vibrasi *stretching* N-H, sedangkan pada serapan 1564,16 cm⁻¹ merupakan vibrasi *bending* N-H. Daerah serapan lainnya yaitu 2930,63 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi CH₃ dan merupakan ciri khas vibrasi kitin yang merupakan gugus amida. Vibrasi *stretching* C-H alifatik ditunjukkan pada daerah serapan 2889,17 cm⁻¹, serapan ini menyatu pada pita *stretching* OH. Pada daerah serapan 1656,74 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi C=O, sedangkan pada daerah 1379,01 cm⁻¹ menunjukkan daerah -C-N dan 1075,24 cm⁻¹ dan 1117,67 cm⁻¹ menunjukkan daerah vibrasi -C-O.

Berdasarkan spektra FTIR pada Gambar 4.1(a) muncul puncak di bilangan gelombang 3300-3250 cm⁻¹ yang merupakan daerah serapan N-H, akan tetapi pada spektra Gambar 4.1(b) tidak memunculkan daerah serapan tersebut, seperti halnya pada spektra kitosan standar (Gambar 4.3). Hal ini karena terjadi pergeseran vibrasi OH, sehingga terjadi tumpang tindih dengan vibrasi *stretching* N-H dari amina (Hyun, 2001). Spektra kitosan menunjukkan daerah serapan baru pada 1592,13 cm⁻¹ yang merupakan daerah serapan khas dari kitosan yaitu vibrasi *bending* gugus N-H(NH₂). Hal ini mengidentifikasikan bahwa telah terjadi proses substitusi gugus asetil menjadi gugus amina selama proses deasetilasi. Fakta deasetilasi diperkuat dengan hilangnya spektra pada daerah 2930,63 cm⁻¹ dan 2962,46 cm⁻¹ yang merupakan daerah vibrasi *stretching* C-H. Hilangnya spektra

pada daerah serapan tersebut menunjukkan kitin telah terdeasetilasi secara sempurna.

4.2 Hasil sintesis zeolit-A

Pada penelitian ini digunakan zeolit-A yang telah berhasil disintesis. Berdasarkan Gambar 4.4 dapat dilihat difraktogram sinar-X zeolit-A yang telah berhasil disintesis. Hal ini terbukti dengan munculnya puncak khas yang dimiliki oleh zeolit-A yaitu pada sudut 2θ $7,2^{\circ}$; $10,3^{\circ}$; $12,6^{\circ}$; $16,2^{\circ}$; $21,8^{\circ}$; 24° ; $26,2^{\circ}$; $27,2^{\circ}$ dan 30° .



Gambar 4.4 Difraktogram sinar-X zeolit-A

Hasil difraktogram pada Gambar 4.4 memiliki kesesuaian dengan puncak-puncak dari *Powder Diffraction File* (PDF) dari database dengan nomer seri 00-038-02141 sebagai standar terbentuknya zeolit-A. Berdasarkan kesesuaian difraktogram pada Gambar 4.4, maka zeolit hasil sintesis yang terbentuk adalah zeolit tipe A.

4.3 Hasil Pembentukan Membran Komposit Polieterimida dengan Kitosan/Zeolit-A

Membran komposit polieterimida dengan kitosan/zeolit-A yang dihasilkan pada penelitian ini, diberikan variasi konsentrasi polieterimida yaitu 16%, 19%,

22% dan 25%. Pada Gambar 4.5 (a) memberikan gambaran mengenai bentuk larutan *dope* polieterimida, selanjutnya larutan tersebut dicetak pada plat kaca menggunakan metode inversi fasa yang ditunjukkan pada Gambar 4.5 (b). Membran komposit yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi menggunakan FTIR, konduktivitas proton, *Scanning Electron Microscopy* (SEM), dan *Thermogravimetry* (TGA). Karakterisasi tersebut untuk mengetahui gugus fungsi, kristalinitas, konduktivitas proton, morfologi dari permukaan membran dan kestabilan termal.



Gambar 4.5 (a) Larutan *dope* polieterimida (b) pencetakan membran polieterimida pada plat kaca

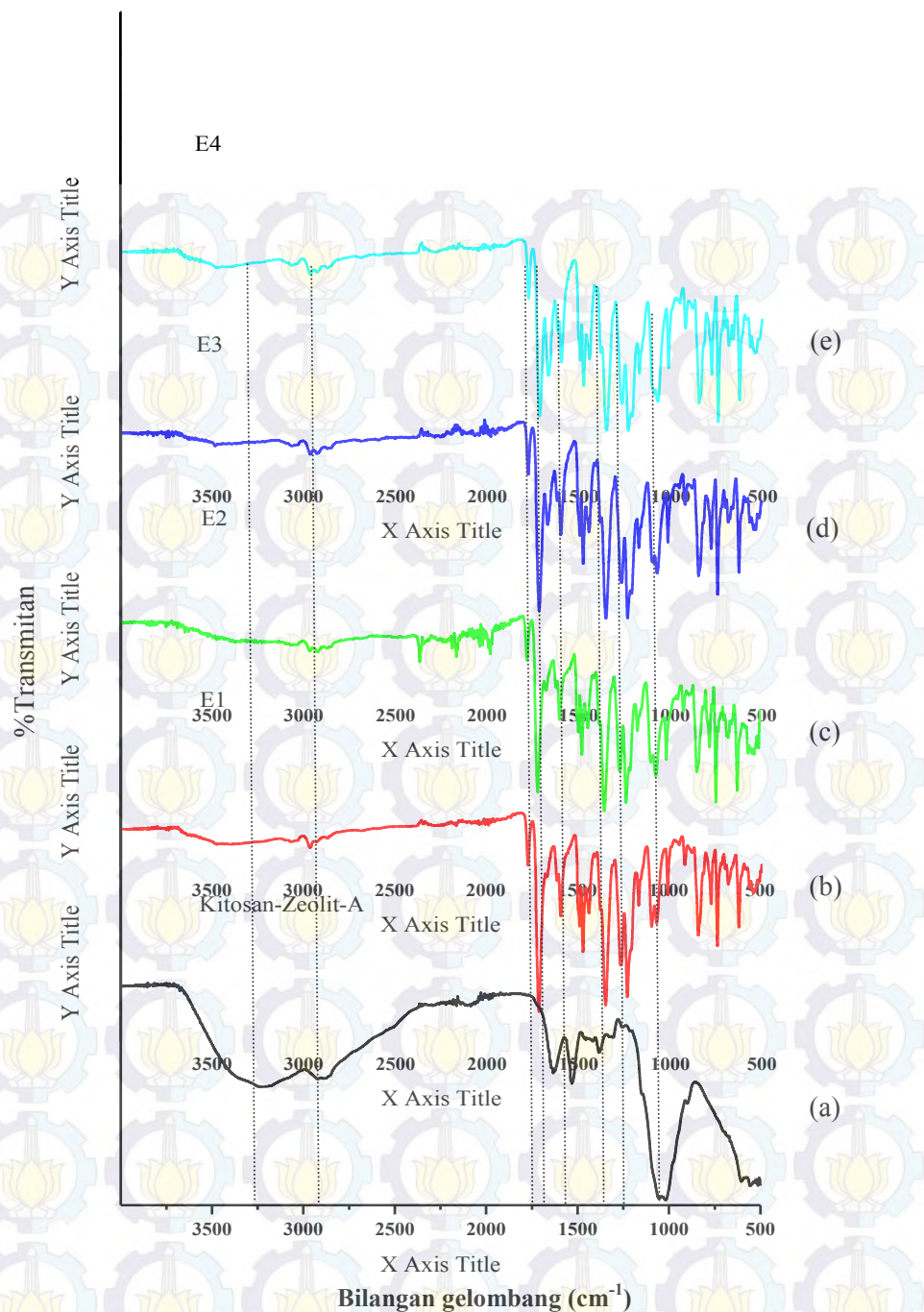
Pembentukan membran komposit pada penelitian ini dengan cara merendam membran polieterimida pada *dope* kitosan/zeolit-A selama kurang lebih 3 jam hingga terbentuk 2 lapisan membran. Membran komposit yang telah terbentuk kemudian dikeringkan pada suhu ruangan hingga kering. Membran komposit polieterimida dengan kitosan/zeolit-A yang terbentuk selanjutnya dicuci menggunakan aquades hingga pH netral.

4.3.1 Hasil analisa membran komposit polieterimida dengan kitosan/zeolit –A menggunakan FTIR (*Fourier Tranform Infra Red*)

Untuk mengetahui interaksi yang terbentuk antara polieterimida dengan kitosan dan zeolit-A, maka dilakukan identifikasi gugus fungsi menggunakan fourier transform infra red (FTIR). Spektra FTIR membran komposit dengan berbagai variasi konsentrasi polieterimida dapat dilihat pada Gambar 4.4

Pada Gambar 4.6 terdapat karakteristik pita khas untuk kitosan, pita tersebut adalah *stretching* –OH, *bending* –NH₂, –CH₂, dan *stretching* –CO, masing-masing muncul pada bilangan gelombang 3227,27 cm⁻¹, 1633,76 cm⁻¹, 1531,53 cm⁻¹, 2920,35 cm⁻¹ dan 1018,82 cm⁻¹ (Gambar a). *Stretching* –CN muncul pada bilangan gelombang 1381,99 cm⁻¹ (Gambar a). Pita khas untuk polieterimida adalah asimetris dan simetris C=O, aromatik eter C-O-C serta CH₃ grup pada PEI. Masing-masing muncul pada bilangan gelombang 1774 cm⁻¹ dan 1716 cm⁻¹, 1233 cm⁻¹, serta 2963 cm⁻¹ (Gambar b,c,d dan e). Berdasarkan Gambar 4.6 pada bilangan gelombang 3200-3400 cm⁻¹ prosentase transmitan yang menunjukkan vibrasi O-H pada membran komposit (b,c,d, dan e), mengalami penurunan dengan bertambahnya konsentrasi PEI pada membran. Hal tersebut juga terjadi pada bilangan gelombang 3500 cm⁻¹, dimana serapan N-H melebar dan mengalami penurunan intensitas.

Prosentase transmitan O-H dan N-H pada membran komposit menunjukkan pola keteraturan karena adanya penambahan polieterimida, yaitu 0% > 16% > 19% > 22% > 25% (b/v). Penurunan prosentase transmitan O-H menunjukkan terbentuknya ikatan hidrogen antara gugus hidroksi dari kitosan dengan permukaan *filler* anorganik (Wang, 2008). Sedangkan penurunan prosentasi N-H menunjukkan interaksi NH₂ pada kitosan dan grup imida pada polieterimida (Gambar b,c,d dan e). Munculnya vibrasi pada bilangan gelombang 1100-1300 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya interaksi Si-O-Si dari zeolit-A dan C-O-C dari PEI, memperkuat adanya interaksi polieterimida dengan kitosan/zeolit-A pada membran komposit (Namvar, 2013). Interaksi polieterimida dengan kitosan/zeolit-A pada membran komposit ini, selanjutnya dikarakterisasi menggunakan EIS, SEM dan TGA.



Gambar 4.6 Spektra membran komposit dengan variasi konsentrasi polieterimida (a) membran kitosan/zeolit-A (b) PEI 16% (c) PEI 19% (d) PEI 22% dan (e) PEI 25%

4.3.2 Hasil analisa hantaran dan konduktivitas proton pada membran komposit polieterimida dengan kitosan/zeolit-A

Pada penelitian terhadap membran komposit ini dilakukan variasi konsentrasi polieterimida yang ditambahkan, yaitu 16%, 19%, 22% dan 25% (b/v). Hal ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh sifat fisik dan kimia membran komposit, terhadap kinerjanya sebagai membran *Proton Exchange Fuel Cell*. Membran komposit dengan berbagai variasi konsentrasi tersebut, masing-masing

dikarakterisasi menggunakan EIS untuk mengetahui besarnya hantaran dan konduktivitas proton membran, karena adanya penambahan polieterimida. Hasil pengukuran konduktivitas proton di suhu ruang ditunjukkan pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 menunjukkan nilai konduktivitas proton membran komposit yang secara umum mengalami peningkatan karena adanya penambahan polieterimida. Pada konsentrasi PEI 19% nilai konduktivitas proton yang dihasilkan lebih kecil dibandingkan dengan membran komposit yang lain, akan tetapi lebih besar bila dibandingkan dengan membran tanpa polieterimida. Hal ini karena pada komposisi PEI 19% *macrovoids* yang terbentuk sedikit, sehingga membran kurang maksimal dalam menyerap air. Membran yang tidak dapat menyerap air dengan baik, akan mudah terhidrasi. Proses hidrasi yang terjadi pada membran mempengaruhi mobilitas proton. Penurunan mobilitas proton karena membran mengalami hidrasi juga mengakibatkan penurunan nilai konduktivitas proton.

Tabel 4.2 Hasil analisa hantaran dan konduktivitas proton dari membran komposit dengan penambahan berbagai variasi konsentrasi polieterimida.

Konsentrasi polieterimida (%)	Tahanan (Ω)	L(cm)	A(cm ²)	σ (S/cm)
0	66,39	0,027	1	$4,066 \times 10^{-4}$
16	61,83	0,046	1	$7,439 \times 10^{-4}$
19	105,29	0,051	1	$4,844 \times 10^{-4}$
22	72,05	0,049	1	$6,801 \times 10^{-4}$
25	13,37	0,054	1	$4,039 \times 10^{-4}$

Nilai konduktivitas proton diperoleh dari hasil perhitungan persamaan 2.7, faktor-faktor yang mempengaruhi diantaranya tahanan (R), ketebalan membran (L) dan luas permukaan (A). Luas permukaan membran untuk uji EIS adalah 4cm x 1cm, akan tetapi yang digunakan untuk menghitung besarnya nilai konduktivitas proton pada persamaan 2.7 sebesar 1cm x 1cm. Luas membran 1cm² adalah luas permukaan membran yang berinteraksi dengan larutan pada sistem EIS, hal ini diasumsikan sebagai permukaan yang berinteraksi dengan proton pada sel bahan bakar. Berdasarkan Tabel 4.2 dapat diketahui bahwa

semakin meningkatnya konsentrasi polieterimida pada membran komposit, dapat meningkatkan nilai konduktivitas proton. Pada konsentrasi PEI 25% menunjukkan nilai konduktivitas proton yang paling tinggi. Hal ini dimungkinkan terjadi penyebaran jumlah *macrovoids* seiring bertambahnya konsentrasi polieterimida, sehingga air dapat dengan mudah berdifusi ke dalam permukaan membran. Proses difusi air dapat maksimal karena adanya interaksi yang baik dari membran dengan air membentuk ikatan hidrogen (Namvar, 2013). Membran dengan tingkat penyerapan air yang tinggi dapat memfasilitasi transpor proton dengan baik dan dapat meningkatkan nilai konduktivitas proton. Hal ini diperkuat oleh penelitian Nguyen (2010) yang melaporkan bahwa poliimida dengan *macrovoids* yang diberikan pada permukaan membran, dapat membantu meningkatkan adsorpsi air. Proses adsorpsi air pada permukaan membran yang baik, mengindikasikan bahwa membran dapat menghantarkan proton dengan baik.

Pada analisa hantaran dan konduktivitas proton, membran komposit dilakukan variasi suhu. Pemberian variasi suhu pada membran komposit bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan polieterimida terhadap kinerja membran saat suhu operasi tinggi. Data analisa variasi suhu juga didukung dengan analisa kestabilan termal menggunakan TGA yang akan dijelaskan pada sub bab 4.3.4. Variasi suhu operasi yang diberikan pada membran komposit adalah 60⁰C dan 80⁰C.

Tabel 4.3 Hasil analisa hantaran dan konduktivitas proton dari membran komposit polieterimida dengan kitosan/zeolit-A pada variasi suhu operasi.

PEI Suhu	Konduktivitas (S/cm)					
	Kitosan murni	0%	16%	19%	22%	25%
60 ⁰ C	4,25 x 10 ⁻⁴	5,72 x 10 ⁻⁴	8,28 x 10 ⁻⁴	5,76 x 10 ⁻⁴	9,88 x 10 ⁻⁴	7,36 x 10 ⁻³
80 ⁰ C	4,44 x 10 ⁻⁴	8,44 x 10 ⁻⁴	8,41x10 ⁻⁴	9,80x 10 ⁻⁴	9,52 x 10 ⁻⁴	92,16 x 10 ⁻³

Variasi suhu operasi pada membran komposit berpengaruh terhadap nilai konduktivitas proton. Pada Tabel 4.3 dapat dilihat bahwa semakin tinggi suhu operasi nilai konduktivitas proton semakin meningkat. Saat suhu operasi ditingkatkan aliran air yang memfasilitasi transpor proton meningkat. Adanya *macrovoids* membuat lapisan tengah membran menyerupai spon yang dapat

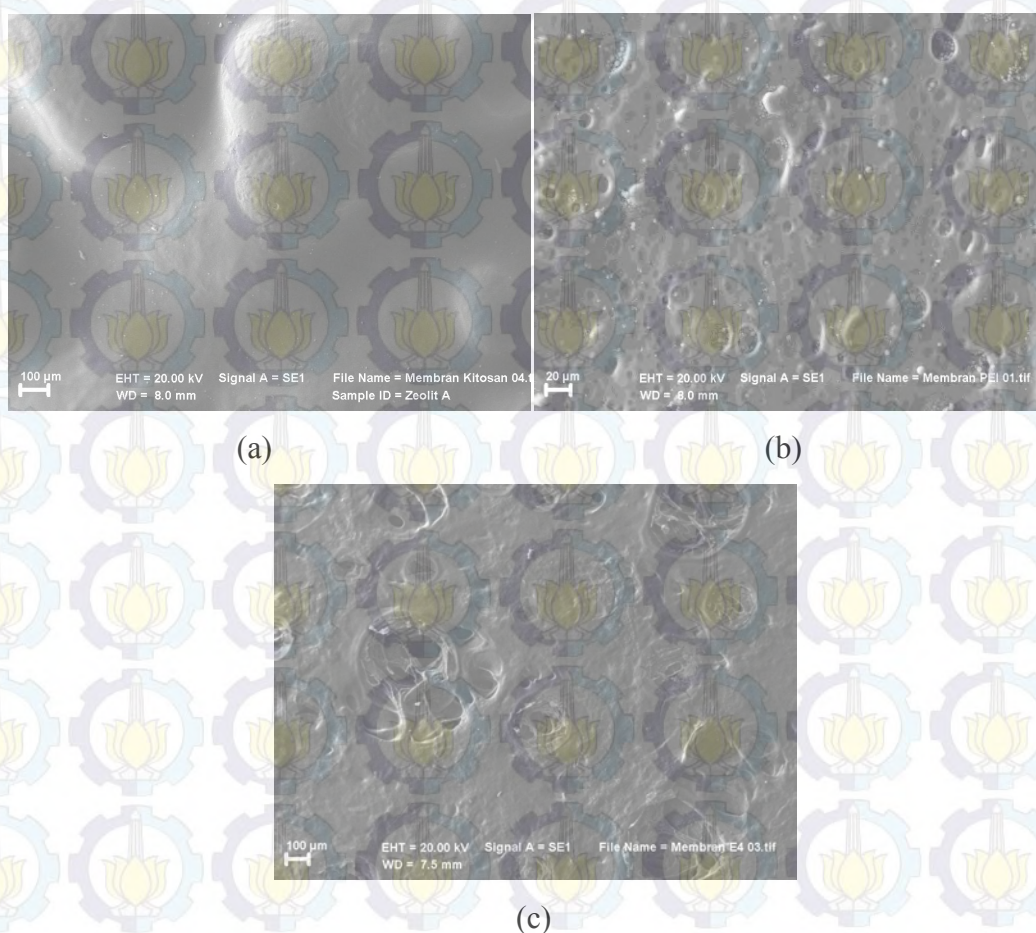
menyerap dan menyimpan air dengan baik, sehingga saat suhu ditingkatkan dehidrasi membran dapat diminimalkan. Hal tersebut juga didukung oleh adanya interaksi gugus NH_2 dari kitosan dan grup imida dari polieterimida, yang membentuk ikatan kovalen. (Hyun, 2001).

Berdasarkan Tabel 4.3 secara umum membran komposit mengalami peningkatan nilai konduktivitas proton saat konsentrasi polieterimida dan suhu operasi membran ditingkatkan. Membran komposit dengan adanya polieterimida memiliki ketahanan material yang baik saat dioperasikan pada suhu tinggi, terbukti saat suhu operasi 80°C membran tetap dalam kondisi yang baik. Wang (2008) melaporkan penelitian tentang membran kitosan/zeolit-A dimana menghasilkan nilai konduktivitas proton 0,021 (S/cm), RT. Pada penelitian ini membran kitosan/zeolit-A yang telah ditambahkan polieterimida mengalami peningkatan nilai konduktivitas. Pada Tabel 4.3 dapat kita ketahui dengan penambahan polieterimida dapat meningkatkan nilai konduktivitas dan ketahanan suhu operasi. Pada penambahan PEI 25% (b/v) nilai konduktivitas proton sebesar 0,092 S/cm dengan suhu operasi 80°C . Pada Tabel 4.3 juga dapat kita lihat nilai konduktivitas proton mengalami peningkatan yang signifikan walaupun suhu operasi dinaikkan, karena adanya penambahan polieterimida. Hal ini karena polieterimida memiliki struktur unik menyerupai spon yang sangat berperan dalam penyerapan air dan proses transpor proton. Nilai konduktivitas proton yang tinggi tersebut karena adanya peningkatan jumlah ikatan kovalen, dimana membran bersifat semakin hidrofilik. Selain itu jumlah polieterimida pada membran yang banyak dapat meningkatkan terbentuknya *macrovoids*, sehingga membran dapat menyerap air dengan baik dan tidak mudah terhidrasi.

4.3.3 Hasil Analisa Penambahan Polieterimida Pada Membran kitosan/Zeolit-A menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM)

Penambahan polieterimida pada membran kitosan/zeolit-A membentuk membran komposit lapis dua. Morfologi membran komposit dapat diketahui pada Gambar 4.7. Morfologi permukaan atas pada membran kitosan menunjukkan permukaan yang bergelombang dan berpori merata diseluruh permukaan kitosan (Gambar 4.7 (a)). Hal ini karena adanya zeolit-A yang memberikan keseragaman

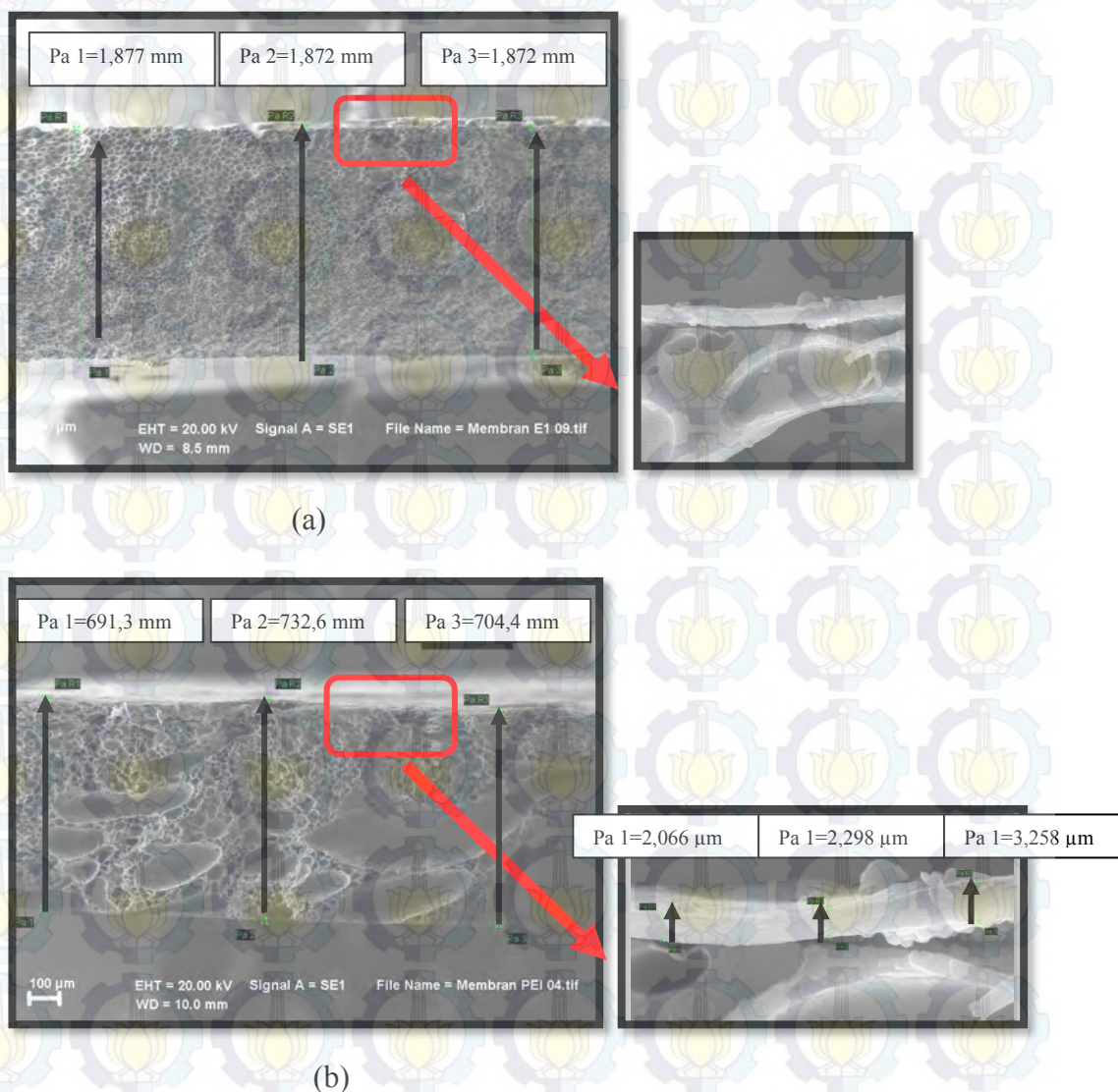
pori. Pada Gambar 4.7 (b) PEI 16% terlihat permukaan atas membran komposit memiliki pori-pori yang besar, karena adanya penambahan polieterimida. Semakin besar konsentrasi polieterimida yang ditambahkan, maka pori-pori pada membran semakin besar dan rapat, morfologi membran tersebut diperjelas dengan Gambar 4.7 (c) PEI 25%. Gambar 4.8 menunjukkan penampang melintang membran komposit. Adanya penambahan polieterimida pada membran kitosan/zeolit-A membentuk membran komposit lapis dua. Semakin banyak konsentrasi polieterimida yang ditambahkan dapat meningkatkan *macrovoids* pada permukaan membran, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.8 (a) dan (b).



Gambar 4.7 Hasil SEM permukaan membran dengan pengaruh penambahan polieterimida pada membran kitosan/zeolit-A (a) PEI 0% (b) PEI 19% (c) 25%

Membran dengan *macrovoids* yang lebih banyak diharapkan dapat menyerap air dengan baik, sehingga dapat meningkatkan transpor dan

konduktivitas proton. Perbedaan morfologi permukaan atas dan bawah membran (Gambar 4.8), memperlihatkan pada permukaan atas tidak terlihat adanya *macrovoids*, karena permukaan atas merupakan kitosan/zeolit-A. Adanya *macrovoids* pada bagian tengah menunjukkan bagian membran polieterimida. Dapat kita ketahui kedua permukaan yang berbeda tersebut menyatu membentuk membran komposit lapis dua, yang disebabkan oleh adanya interaksi polieterimida dengan kitosan dan zeolit-A. Sesuai dengan hasil uji FTIR yang menunjukkan adanya interaksi antara gugus hidroksi dari kitosan dengan permukaan zeolit-A yang ditampilkan di Gambar 4.6 (Namvar, 2013).

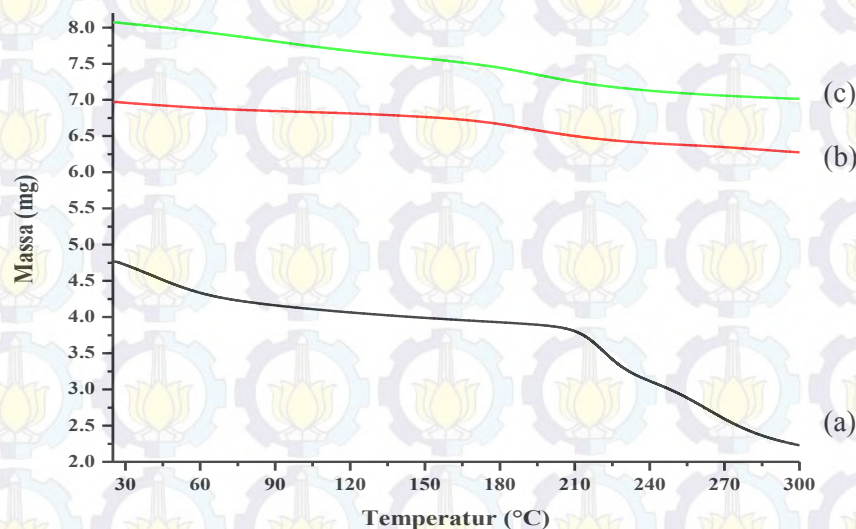


Gambar 4.8 Hasil analisa SEM pada permukaan penampang melintang membran (a) PEI 16% dan (b) PEI 25%

Pada Gambar 4.8 (a) dan (b) PEI diperoleh informasi besarnya ketebalan rata-rata dari membran komposit dengan konsentrasi PEI 16% yaitu 1,874 dan untuk PEI 25% yaitu 709,43 mm, sedangkan tebal lapisan atas rata-rata 2,35 μm . Perbedaan ketebalan bagian sisi kanan, kiri dan tengah dari lapisan atas maupun bawah membran komposit, diakibatkan oleh proses pencetakan membran pada penelitian ini dilakukan secara manual. Hasil SEM ini memperkuat identifikasi FTIR dan EIS, bahwa penambahan polieterimida pada membran kitosan/zeolit-A dapat meningkatkan kinerjanya untuk membran PEMFC (*Proton exchange Membrane Fuel Cell*).

4.3.4 Hasil Analisa Penambahan Polieterimida Pada Membran Kitosan/Zeolit-A menggunakan *Thermogravimetry* (TGA)

Untuk mengetahui stabilitas termal dari membran komposit kitosan/zeolit-A dengan penambahan polieterimida, maka dilakukan uji dengan TGA. Hasil uji analisis TGA diperlihatkan pada Gambar 4.9

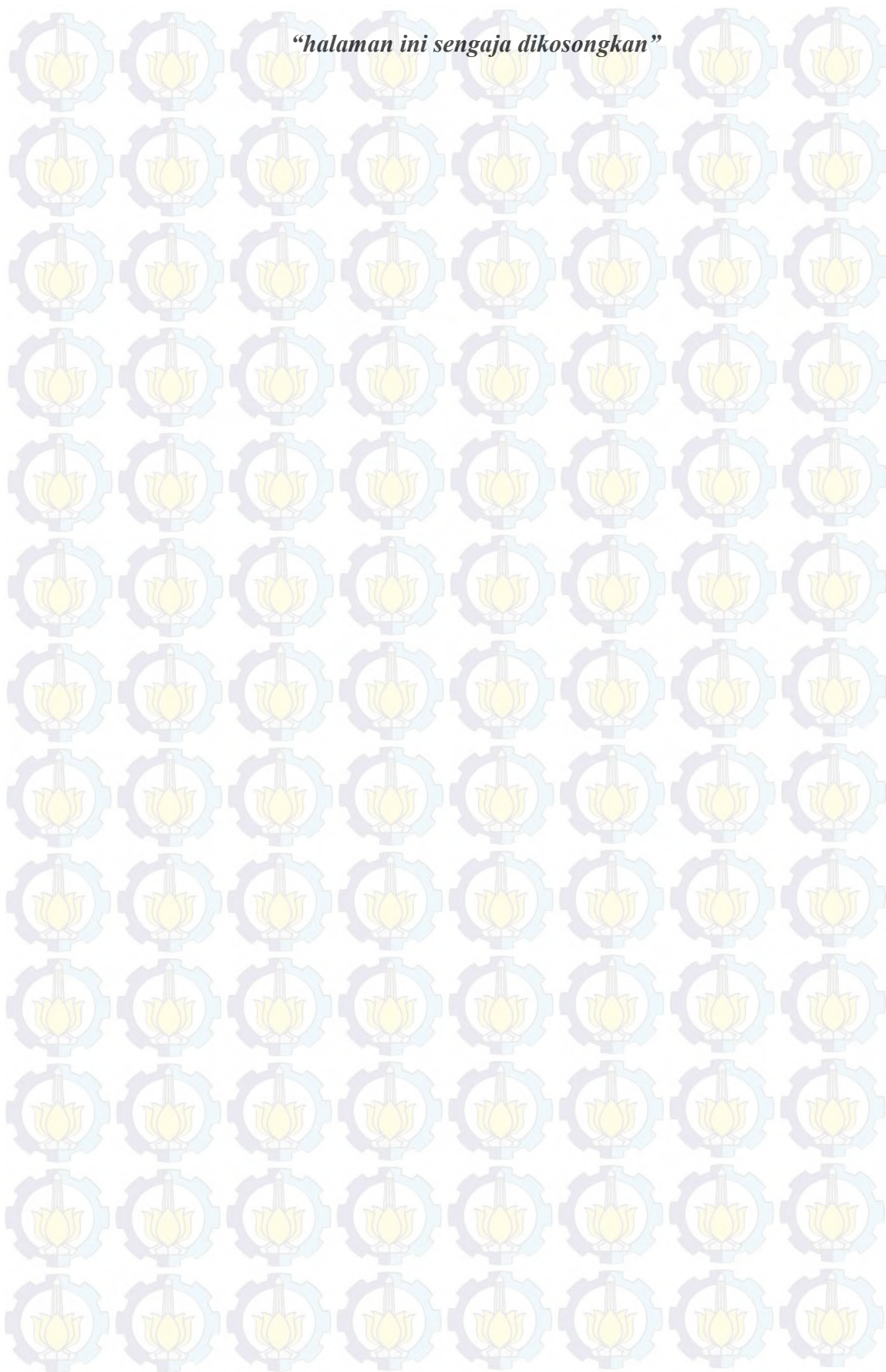


Gambar 4.9 Termogram aliran panas dari membran komposit kitosan/zeolit-A dengan penambahan PEI a.0%, b.19% dan c.25%

Berdasarkan Gambar 4.9 didapatkan informasi dekomposisi membran komposit kitosan/zeolit-A dengan penambahan polieterimida. Pada Gambar 4.9 terlihat bahwa PEI 0% mengalami dekomposisi pada suhu 210 $^{\circ}\text{C}$. Dekomposisi saat suhu 210 $^{\circ}\text{C}$ terjadi karena lepasnya ikatan hidrogen antara gugus amina dari

kitosan dan gugus silika pada zeolit-A. Penambahan konsentrasi polieterimida pada membran kitosan/zeolit-A, memberikan kestabilan termal yang baik. Hal tersebut terlihat pada kurva (b) dan (c) tidak mengalami penurunan yang curam. Adanya polieterimida pada membran kitosan/zeolit-A membentuk ikatan hidrogen yang kuat antara polieterimida dan zeolit-A. Polieterimida juga memiliki gugus aromatis yang tidak mudah terdekomposisi pada suhu tinggi. Hal tersebut yang dapat meningkatkan kestabilan termal pada membran kitosan/zeolit-A saat membentuk membran komposit dengan polieterimida. Hasil pada penelitian ini serupa dengan hasil penelitian Namvar (2013) dan Lee (2011) yang melaporkan bahwa membran dengan adanya poliimida ataupun polieterimida pada membran komposit dengan nanopartikel SiO_2 memiliki kestabilan termal yang baik, akibat adanya gugus aromatis yang mulai terdekomposisi pada suhu $>500^\circ\text{C}$.

“halaman ini sengaja dikosongkan”



BAB 5

KESIMPULAN

5.1 Kesimpulan

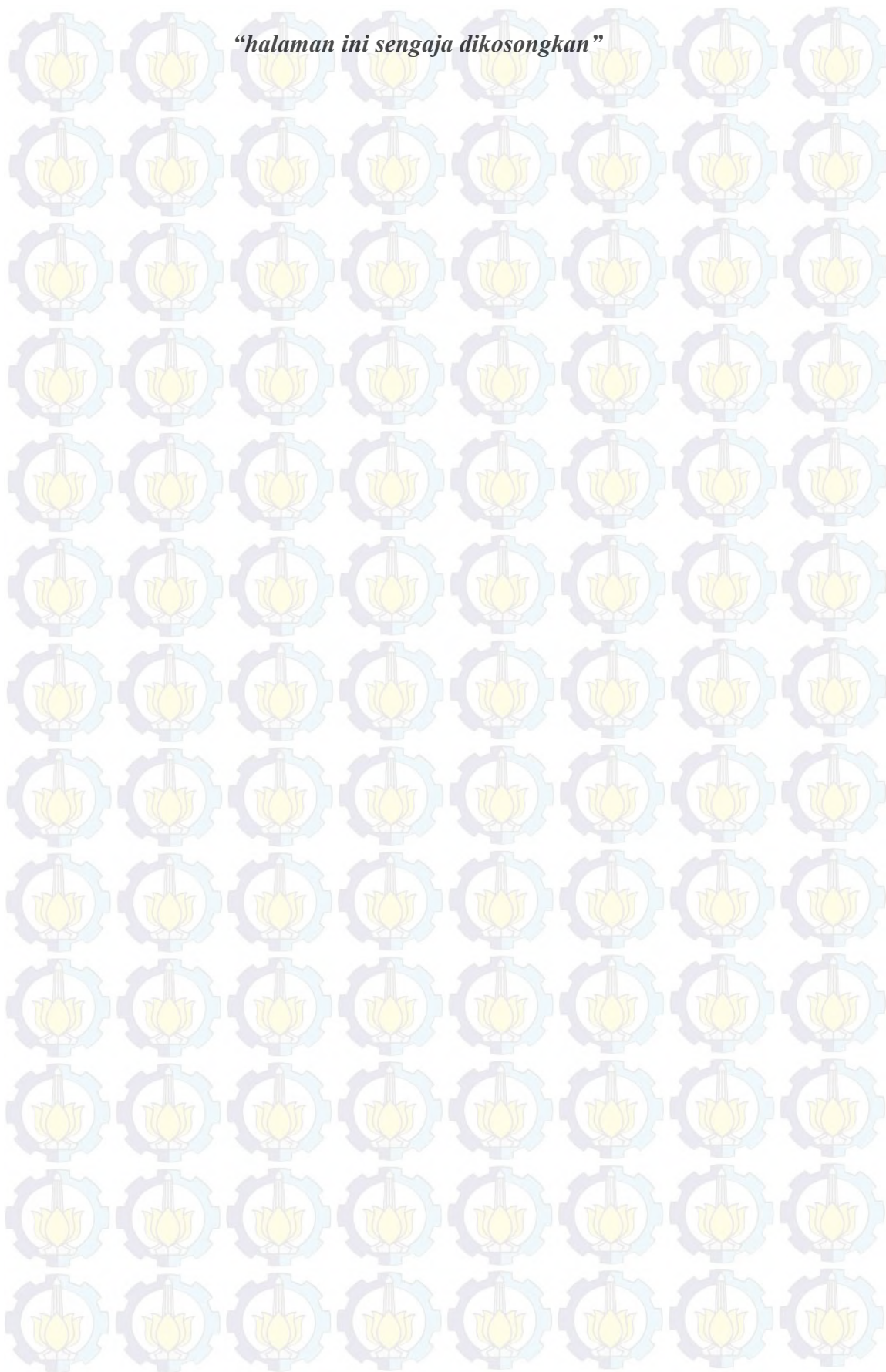
Membran komposit lapis dua dari penambahan polieterimida pada membran kitosan/zeolit-A telah berhasil dibuat. Pada penelitian ini didapatkan hasil bahwa penambahan polieterimida mempengaruhi kinerja membran yang berkaitan dengan kemampuan dalam mentranspor proton dan kestabilan termal.. Secara umum semakin bertambahnya konsentrasi polieterimida, maka nilai konduktivitas proton yang dihasilkan meningkat. Pada konsentrasi PEI 25% dan suhu operasi 80°C memiliki nilai konduktivitas proton yang tinggi yaitu $92,16 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$.

Membran komposit selain memiliki nilai konduktivitas proton yang tinggi, juga dapat bekerja dengan baik pada suhu 80°C. Kestabilan termal dari membran komposit dianalisa menggunakan TGA. Hasil analisa TGA menunjukkan membran komposit memiliki kestabilan termal yang baik hingga suhu melampaui >210°C. Membran komposit yang dihasilkan tahan terhadap suhu operasi hingga 80°C dan tetap dapat bekerja dengan baik hingga menghasilkan nilai konduktivitas proton yang besar. Oleh karena itu membran komposit pada penelitian ini telah memenuhi syarat sebagai membran untuk aplikasi *proton exchange membrane fuel cell*.

5.2 Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut agar membran dapat bekerja lebih optimal pada suhu tinggi (100°C) dan dapat menggantikan material komersil Nafion®.

“halaman ini sengaja dikosongkan”



DAFTAR PUSTAKA

- Andujar, J.M, dan F. Segura, (2009), "Fuel cells: History and Updating. A Walk Along Two Centuries", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 13, 2309-2322.
- Anibal, J.B, Xin, Y, Bing, Y, Shamil, S, dan Hans, J.F, (2012), "Building Blocks of Zeolites on An Aluminosilicate Ultra-Thin Film", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 165, hal.158–162.
- Baradie, B, Dodelet, J.P, Guay, P, (2000), "Hybrid Nafion®-Inorganic Membrane With Potential Applications for Polymer Electrolyte Fuel Cells", *Journal Electroanal Chem*, Vol.489, hal.101–105.
- Barrer,R.M, (1978), *Zeolites and Clay Minerals as Sorbent and Molecular Sieves*, Chemistry Department:London.
- Bell, R.G, (2001), *What Are Zeolites?*, <http://www.bza.org/zeolites.html>. Tanggal akses 22 Januari 2014.
- Berry , M.B, Libby, B.E, Rose, K, Hass, K.H, Thompson, R.W, (2000), "Incorporation of Zeolites Into Composite Matrices" *Microporous Mesoporous Mater*, Vol.30, No.1-2, hal. 205-217.
- Bose, S, Tapas, K, Thi X.H.N, Nam, H, (2011), "Polymer Membranes for High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell: Recent Advances and Challenges", *Progress in Polymer Science* , Vol. 36, hal 813–843.
- Breck, D, Eversole, W.G, Milton, R.M, Reed,T.B, dan Thomas, T.L, (1956), "Crystalline Zeolite. I. Properties of a New Synthetic Zeolite Type A", *J.Am. Soc*, Vol.78, hal.5963-5971.
- Byrappa, K dan Masahiro Yoshimura, (2013), *6 – Hydrothermal Synthesis and Growth of Zeolites*, Handbook of Hydrothermal Technology (Second Edition), hal 269–347.
- Caisheng, W, Hashem, N.M, (2006), *Distributed generation applications of fuel cells. In: Power Systems Conference: Advanced Metering, Protection, Control Communication and Distributed Resources*, hal 244–248.
- Caro, J, Noack, M, Ko, I.P, Scha, R, (2000), " Zeolite Membranes Estate of Their Development and Perspective", *Microporous Mesoporous Mater* , Vol.38, No.1, hal.3-24.
- Choi, P, Jalani, N.H, dan Datta R, (2005), " Thermodynamics and Proton Transport in Nafion. I. Membrane Swelling, Sorption, and Ion-Exchange Equilibrium", *J Electrochem Soc*, Vol 52, hal 23–30.

- Cui, Z, Liu, C, Lu, T, dan Xing, W, (2007), "Polyelectrolyte Complexes of Chitosan and Phosphotungstic Acid as Proton-Conducting Membranes for Direct Methanol Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 167, hal. 94–99.
- Cui, Z, Xing, W, Liu, C, Liao, J, dan Zhang, H, (2009), "Chitosan/Heteropolyacid Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cell", *Journal of Power Sources*, Vol. 188, hal 24–29.
- Davis, M.E dan Lobo, R.F, (1992), *Zeolite and Molecular Sieve Synthesis*, Chem.Mater, Vol.4, hal.756-768.
- Deluca, N.W dan Elabd, Y.A. (2006), "A Review of Polymer Electrolyte Membranes for The Direct Methanol Fuel Cell", *Journal of Polymer Science, Part B*, Vol. 44, hal 13-2201.
- Drioli, E, and Giorno, L, 2009, *Membrane Operations*, Wiley-VCH, Germany, hal. 134-140
- Farhanah, (2013), *Studi Pengaruh Konsentrasi TPOH (Tetrapropilamonium Hidroksida) Pada Sintesis Zeolit-A*, Tugas akhir ,FMIPA, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Indonesia.
- Gomes, D, Marschall, R, Nunes, S.P, Wark, M, (2008), "Development of Polyoxadiazole Nanocomposites for High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells", *J Membr Sci*, Vol. 322, hal. 406–415.
- Guo, Liang dan Guang, Liu, (2010), " Preparation and Characterization of Chitosan Poly(acrylic acid) Magnetic Microspheres", *Marine Drugs*, Vol. 8, hal. 2212-2222.
- He, R, Li, Q, Xiao, G, Bjerrum, N.J (2003), "Proton Conductivity of Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole and Its Composites With Inorganic Proton Conductors", *J Membr Sci*, Vol. 226, hal. 169–184.
- Heath, D.R, (1974), *Process for Making Polyetherimides*, US Patent 3, Vol. 787, hal 364.
- Hendrana, S, Pujiastuti, S, Sudirman, Iman, R, Rustam, Y.H, (2007), "Pengaruh Suhu dan Tekanan Proses Pembuatan Terhadap Konduktivitas Ionik Membran PEMFC Berbasis Polistiren Tersulfonasi", *Jurnal Sains Materi Indonesia*, Vol.8, No.3, hal.187-191.
- Hill, M.L, Kim, Y.S, Einsla, B.R, McGrath, J.E, "Zirconium Hydrogen Phosphate/Disulfonated Poly(Arylene Ether Sulfone) Copolymer Composite Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *J Membr Sci*, Vol. 283, hal. 102–108.
- Hibino, T, Akimoto, T, Iwahara, H, (1993), "Protonic Conduction of Mordenite-Type Zeolite", *Solid State Ionics*, Vol. 67, hal. 71-76.
- Helen, M, Vismanathan, B, dan Murthy, V.S, (2006), "Fabrication and Properties of Hybrid Membranes Based on Salts of Heteropolyacid, Zirconium Phosphate and Polyvinyl Alcohol", *Power sourc*, Vol. 163, hal. 433-439.

- Huang, X, Zhang, Z, Jiang, J, (2006), "Fuel Cell Technology for Distributed Generation: an Overview", *IEEE Symposium on Industrial Electron*, hal. 1613–8.
- Khairinal, Trisunaryanti, W, (2000), *Dealuminasi Zeolit Alam Wonosari dengan Perlakuan Asam dan Proses Hidrotermal*, Seminar Nasional Kimia VIII, Yogyakarta.
- Kirubakaran A, Shailendra, Jain, dan R.K. Nema, (2009), "A Review on Fuel Cell Technologies and Power Electronic Interface", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 13, hal. 2430–2440.
- Kim, I.C, dan Tak, T.M, (2000), "Synthesis of Soluble Anion-Exchange Copolyimides and Nanofiltration Membrane Performances", *Macromolecules*, Vol. 33, hal. 2391–2396.
- Kim, J.H, Koros, W.J, Paul, D.R, (2006), "Effects of CO₂ Exposure and Physical Aging on The Gas Permeability of Thin 6FDA-Based Polyimide Membranes", *Journal of Membrane Science*, Vol.282, hal. 21–31.
- Kirby, A.J, (1992), *Polyimides: Materials Processing and Applications*, vol. 5. Oxford: Pergamon Press, hal.158.
- Kreur, K.D, Fuchs, A, dan Sapeth, M. (1988), "Imidazole and Pyrazolebased Proton conducting Polymers and Liquids", *Electrochim Acta*, Vol. 43, hal 8-1281.
- Kolodziejewska, I., Wojtazs, P., Orgonowska, G., dan Sikorski, Z.E., (2000), **Deacetylation of chitin in two-stage chemical and enzymatic process**, *Bull Sea Fish Inst*, Vol. 150, hal. 15-24.
- Lee, J.R, Ji-Hye Won, Kyung-Suk Yoon , Young Taik Hong dan Sang-Young Lee (2011), "Multilayer-Structured, SiO₂/Sulfonated Poly(Phenylsulfone) Composite Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *International journal of hydrogen energy*, Vol. 37, hal.6182-6188.
- Li, Xiao, Edward P.L, Roberts, Stuart, M, Holmes, Vladimir Zholobenko, (2007), "Functionalized Zeolite-A Nafion Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cells", *Solid State Ionics*, Vol. 178, hal. 1248–1255.
- Libby, B, Smyrl, W.H, Cussler, E.L, (2003), "Polymer-Zeolite Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cells" *AIChE J*, Vol.49, No.4, hal. 991-1001.
- Lin, H.S, dan Chang, T.J, (2008), "Preparation of Nafion/PTFE/Zr(HPO₄)₂ Composite Membranes by Direct Impregnation Method", *J Membr Sci*, Vol. 325, hal. 880–886.
- Liu, W, Sun, S.J, Zhang, X, De Yao, K, (2003), "Self-Aggregation Behaviour of Alkylated Chitosan and Its Effect on The Release of A Hydrophobic Drug", *Biomater Sci Polym Edn*, Vol. 14, hal. 851–859.
- Liu, Y, Qu, X, Guo, H, Chen, H, Liu, B, dan Dong, S, (2006), "Facile Preparation of Amperometric Laccase Biosensor With Multifunction Based on The Matrix of Carbon Nanotubes–Chitosan Composite", *Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 21, hal. 2195–2201.

- López-Chávez, E, Oviedo-Roa, R, Contreras-Pérez, G, Martínez-Magadán, J. M, dan Castillo-Alvarado, F. L. (2010), "Theoretical Studies of Ionic Conductivity of Cross-Linked Chitosan Membranes", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, hal.12141–12146.
- López-Chávez, E, Martínez-Magadán, J. M, Oviedo-Roa, R, Guzmán, J, Ramírez- Salgado, J, dan Marín-Cruz, J, (2005), "Molecular Modeling and Simulation of Ion-Conductivity in Chitosan Membranes", *Polymer*, Vol. 46, hal. 7519–7527.
- Ma, J, Sahai, Y, dan Buchheit, R. G, (2012), "Evaluation of Multivalent Phosphate Cross-Linked Chitosan Biopolymer Membrane for Direct Borohydride Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 202, hal. 18–27.
- Maier, G, dan Meier-Haack, J, (2008), "Sulfonated Aromatic Polymers for Fuel Cell Membranes", *Adv Polym Sci*, Vol, 216, hal. 1–62.
- Marestin, C, Gebel, G, Diat, O, dan Mercier, R, (2008), "Sulfonated Polyimides", *Adv Polym Sci*, Vol. 216, hal.185–258.
- Mahdi, M.H.S, Erfan, D, Fatemeh, S.M, Kabiri, K, Mehren, S.H, dan Hamayoun, M, (2010), " Novel Nanocomposite Proton Exchange Membranes Based on Nafion and AMPS-Modified Montmorillonite for Fuel Cell Applications", *Journal of Membrane Science*, Vol. 46, hal.1-27.
- Miller, A.R, Hess, K.S, Barnes, D.L, Erickson, T.L, (2007), "System Design of A Large Fuel Cell Hybrid Locomotive", *Journal of Power Sources*, Vol. 173, No.2, hal. 935–42.
- Nakamura, O, dan Ogino, I, (1982), "Electrical Conductivities of Some Hydrates of Dodecamolybdo Phosphoric Acid and Dodecatungsto Phosphoric Acid and Their Mixed Crystals" *Materials Research Bulletin*, Vol. 17, hal. 231–234.
- Namvar, M dan Pakiseh, M (2013), "Development of A Novel Thin Film Composite Membrane by Interfacial Polymerization on Polyetherimide/Modified SiO₂ Support for Organic Solvent Nanofiltration" *Separation and Purification Technology*, Vol.119, hal. 35-45.
- Ng, L. S, dan Mohamad, A. A, (2006), "Protonic Battery Based on A Plasticized Chitosan–NH₄NO₃ Solid Polymer Electrolyte", *Journal of Power Sources*, Vol. 163, hal. 382–385.
- Nguyen, Tienhoa dan Wang, Xin, (2010), "Multifunctional Composite Membrane Based on A Highly Porous Polyimide Matrix For Direct Methanol Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, Vol.195, hal. 1024-1030.
- Pabby, Anil K, S. S. H. Rizvi and A. M. Sastre, (2009), *Handbook of Membrane Separations Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnologica l82 Applications*, CRC Press Taylor & Francis Group, New York, 269-271.

- Parker, D, Bussink, J, Grampel, H.T, Wheatley, G.W, Ostlinning E, (2002), “*Polymers, high-temperature*”, Ullmann’s encyclopedia of industrial chemistry. Weinheim: Wiley-VCH.
- Park, S.J, Lee, D.H, dan Kang, Y.S, (2010), “High Temperature Proton Exchange Membranes Based on Triazoles Attached Onto SBA-15 Type Mesoporous Silica”, *J Membr Sci*, Vol. 357, hal.1–5.
- Rahmatulloh, A, (2013), *Korelasi Konsentrasi Silan dan Suhu Operasi Terhadap Konduktivitas Membran Komposit Kitosan-Fly Ash Untuk Aplikasi Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, Tesis Magister, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Indonesia.
- Ravi Kumar, M.N.V, Muzzarelli, R.A.A, Muzzarelli, C, Sashiwa, H, dan Domb, A.J, (2004), “Chitosan Chemistry and Pharmaceutical Perspectives”, *Chem*, Vol.104, hal. 6017–6084.
- Sancho, T, Solej, J, dan Pina, M.P, (2007), “Conductivity in Zeolit-Polymer Composite Membrane for PEMFC”, *Power sourc*, Vol. 169, hal. 92-97.
- Shu, Y.C, Chuang, F.S, Tsen, W.C, Chow, J.D, Gong C, Wen S, (2008), “Sulfonated Poly(Etherimide) and Poly(Ether Sulfone) Blends for Direct Methanol Fuel Cells, Membrane Preparation and Performance”, *J Appl Polym Sci*, Vol.108, No 3, hal, 1783–1791.
- Shao, Z.G, Wang, X, Hsing, I.M, (2002), “Composite Nafion/Polyvinyl Alcohol Membranes for The Direct Methanol Fuel Cell”, *J Membr Sci*, Vol. 210, No.1, hal.147-153.
- Smitha, B, Sridhar, S, dan Khan, A. A, (2005a), “Synthesis and Characterization of Poly(Vinyl Alcohol)-Based Membranes for Direct Methanol Fuel Cell”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 95, hal 1154–1163.
- Steven, M.P, (2001), “Development TMP Fiber and Quality of Pulp”, *Appita Journal*, Vol. 5, hal. 49.
- Sugita, Purwatiningsih., Tutik Wukirsari., Ahmad Sjarza., Dwi Wahyono., (2009), *Kitosan: Sumber Biomaterial Masa Depan*, IPB Press, Bogor
- Suryaningtyas, I.E, (2011), *Pembuatan dan Karakterisasi Membran Fotokatalitik Kitosan-TiO₂ Dengan Penambahan Polietilen Glikol (PEG) Untuk Pengolahan Air Sumur*, Tugas akhir, FST, Universitas Airlangga, Indonesia.
- Thanou, M, Junginger, H.E, (2005), “Pharmaceutical Applications of Chitosan and Derivatives”, *Marcel Dekker Publ*. hal. 661–677.
- Plastics International, (2012), *Ultem® Polieterimida*, <http://www.plasticsintl.com> ,Tanggal akses 28 Desember 2013.
- Puspawati, N.M dan Simpen, I.N., (2010), “Optimasi Deasetilasi Kitin Dari KulitnUdang dan Cangkang Kepiting Limbah Restoran Seafood Menjadi Kitosan Melalui Variasi NaOH”, *Jurnal Kimia*, Vol.4, hal. 79-90.

- Wang, C.F, Li, J.S, Wang, L.J, Sun, dan X.Y, (2008), "Influence of NaOH Concentrations on Synthesis of Pure Form Zeolite A From Fly Ash Using Two Stage Method", *J. Hazard. Mater*, Vol. 155, hal 58–64.
- Wang, Y, Jiang, Z, Li, H, dan Yang, D, (2010), "Chitosan Membranes Filled by GPTMS-Modified Zeolite Beta Particles With Low Methanol Permeability for DMFC", *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 49, hal. 278–285.
- Wang, J, Zhang, H, Jiang, Z, Yang, X, dan Xiao, L, (2009), "Tuning The Performance of Direct Methanol Fuel Cell Membranes by Embedding Multifunctional Inorganic Submicrospheres Into Polymer Matrix", *Journal of Power Sources*, Vol.188, hal. 64–74.
- Wang, L, Yi, B.L, Zhang, H.M, dan Xing, D.M, (2007), " $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ As Addition Sel Humadifying Composite Membrane For Proton Exchange Membrane Fuel Cell", *Electrocemica Asia*, Vol. 52, hal. 5479-5483.
- Wee, J.H, Lee, K.Y, Kim, S.H, (2007), "Fabrication Methods for Low-Pt Loading Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems", *J Power Sources*, Vol.165, hal. 667-677.
- Wen, S, Gong, C, Tsen, W.C, Shu, Y.C, Tsai, F.C, (2009), "Sulfonated Poly(Ether Sulfone) (SPES)/Boron Phosphate (BPO_4) Composite Membranes for High Temperature Proton-Exchange Membrane Fuel Cells", *J Hydrogen Energy*, Vol. 34, hal. 2982–2991.
- Widiastuti, N, Prasetyoko, D, (2009), "Pembuatan Zeolit Adari Limbah Abu Dasar (Bottom Ash) Sebagai Penyerap Ammonia pada Tambak Udang dan Penyerap Logam Berat Limbah Industri Pelapisan Logam", *Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat*.
- Wu, H, Zheng, B, Zheng, X, Wang, J, Yuan, W, dan Jiang, Z, (2007), "Surface-Modified Y Zeolite-Filled Chitosan Membrane for Direct Methanol Fuel Cell", *Journal of Power Sources*, Vol. 173, hal. 842–852.
- Xu, H, Kong, L, dan Wen, X, (2004), "Fuel Cell Power System and High Power DC–DC Converter", *IEEE Trans Power Electron*, Vol. 29, 1250–5.
- Yamamoto, N, Okubo, T, (2000), "Ionic Conductivity of Single-Crystal Ferrierite", *Microporous Mesoporous Mater*, Vol. 40, No.1-3, hal. 283-288.
- Yamazaki, S dan Tsutsumi, K, (1999). "Synthesis of A-type Zeolite Membrane Using A Plate Heater and Its Formation Mechanism", *Journal Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 37, hal. 67–80.
- Yang, Y.F, Guo, S, dan Zhen, F, (2005), "Surface Modification of Purified fly Ash and Application in Polymer", *Journal of Hazardous Material*, Vol.133, hal 276-282.

Yang, C.C, Lee, Y.J, Chiu, S.J, Lee, K.T, Chien, W.C, Lin, C.T, dan Huang, C.A, (2008), "Preparation of PVA/HAP Composite Polymer Membrane for A Direct Ethanol Fuel Cell (DEFC)", *J Appl Electrochem*, Vol. 38, hal. 1329–1337.

Yoon, K.S, Choi, J.H, Hong, Y.T, Hong, S.K, Lee, S.Y, (2009), "Control of Nanoparticle Dispersion in SAPES/SiO₂ Composite Proton Conductors and Its Influence on DMFC Membrane Performance", *Electrochem Comm*, Vol. 11, hal. 1492-1495.

Zhang, Y, Cui, Z, Liu, C, Xing, W, dan Zhang, J, (2009), "Implantation of Nafion® Ionomer Into Polyvinyl Alcohol/Chitosan Composites to Form Novel Proton-Conducting Membranes for Direct Methanol Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 194, hal. 730–736.

BIODATA PENULIS

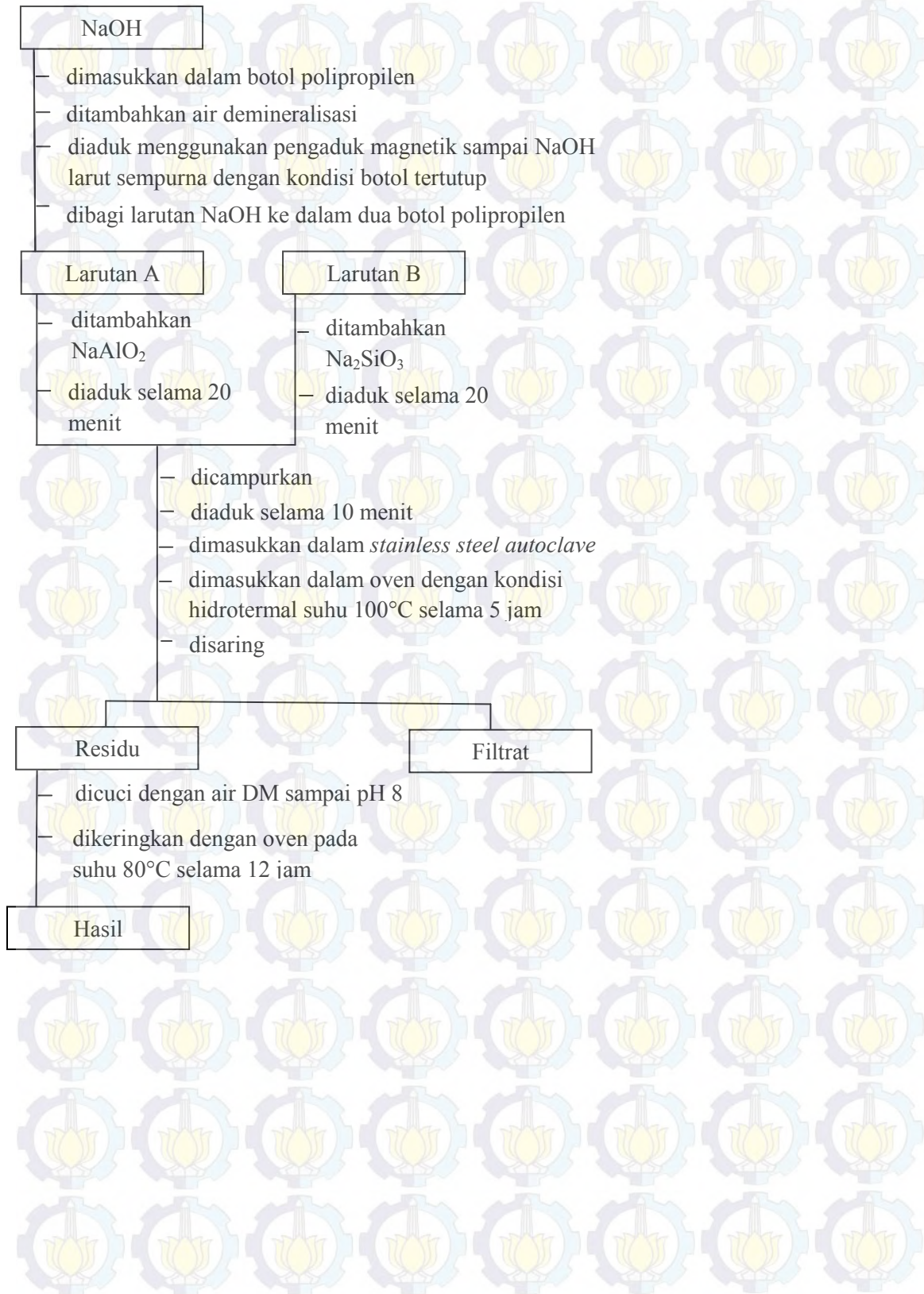


Penulis bernama lengkap Fitri Kurnia Sari, dilahirkan di Blitar, 06 September 1988. Penulis merupakan anak pertama dari tiga bersaudara dari pasangan Bapak Sukarni dan Ibu Sri Wingarti. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu di TK Bhakti Pertiwi, Rewwin, Waru Sidoarjo, SDN Kepuh Kiriman I, Rewwin, Waru Sidoarjo, SDN Pakunden 1, Kota Blitar, SMPN 1 Blitar, Kota

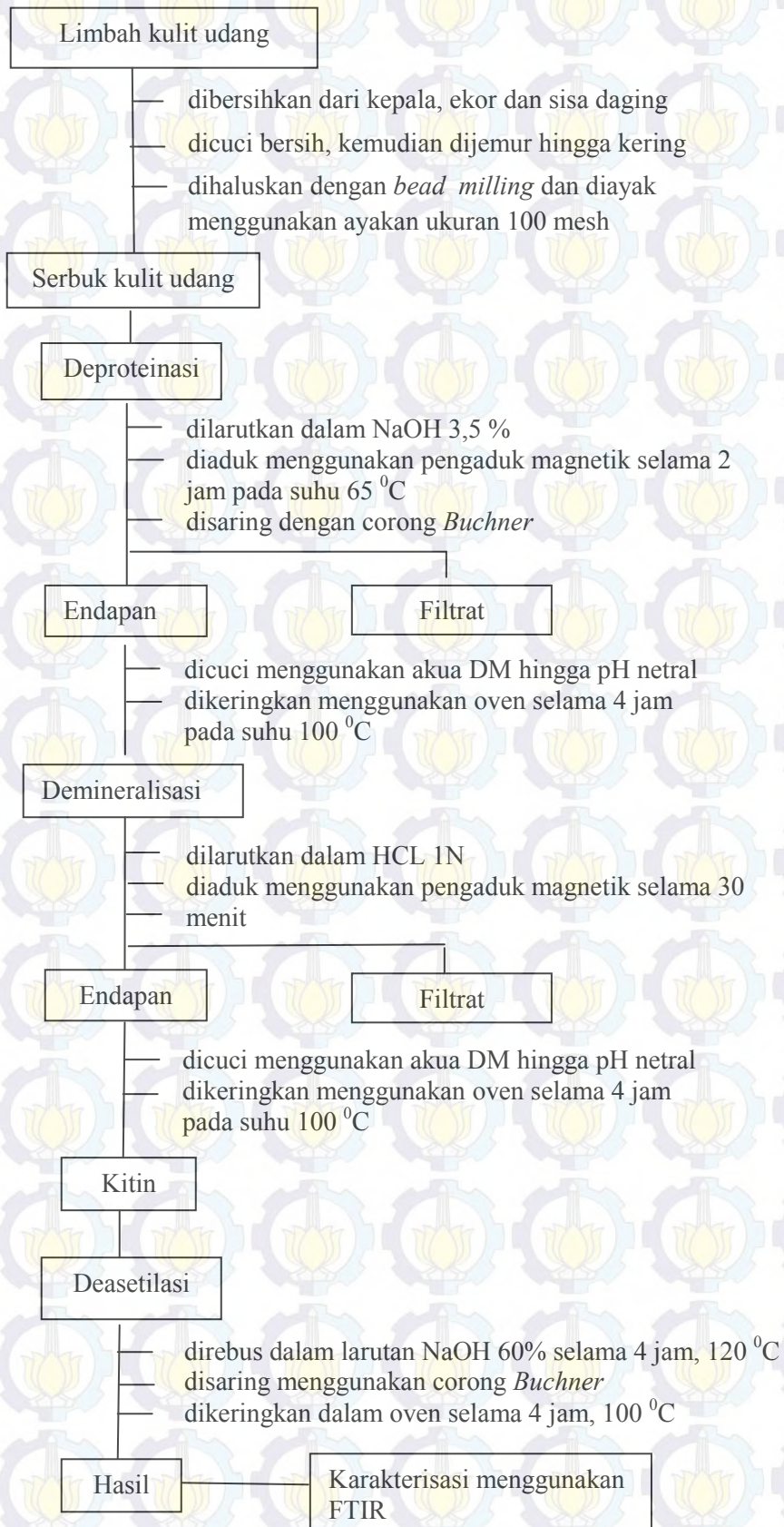
Blitar dan SMAN 1 Blitar. Penulis menyelesaikan pendidikan sarjana di Jurusan Kimia FSAINTEK Universitas Airlangga Surabaya tahun 2011. Penulis sebagai mahasiswa pascasarjana di Jurusan Kimia FMIPA-ITS Surabaya dengan NRP 1411201204. Penulis mengambil bidang minat Kimia Non-Hayati di bawah bimbingan Nurul Widiastuti, M.Si., Ph.D. Penulis dapat dihubungi melalui nomor HP 085230379925 dan email: kurniasari.fitri@yahoo.com.

LAMPIRAN A

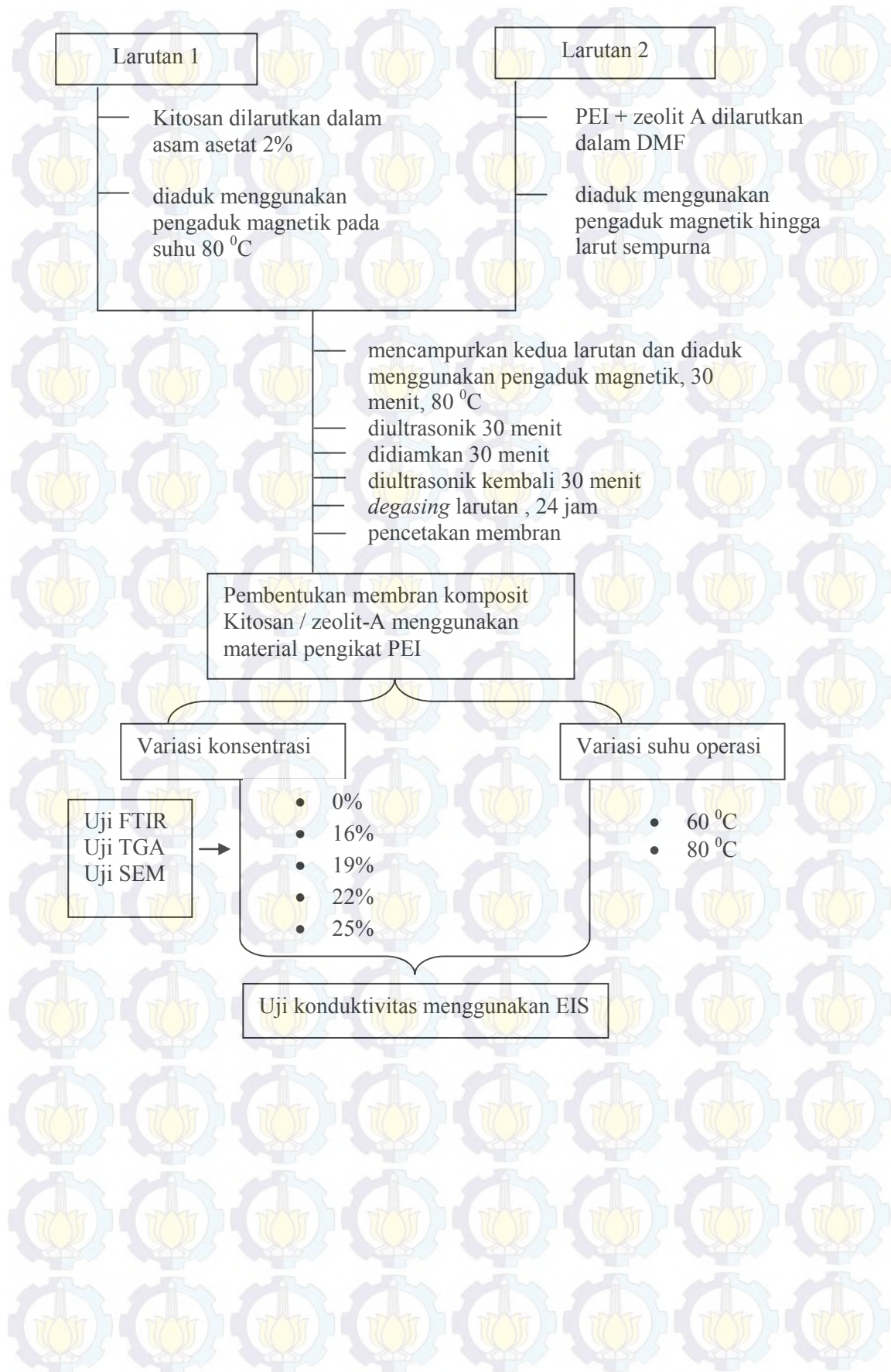
1. Sintesis Zeolit-A



2. Sintesis Kitosan



3. Pembentukan Membran Komposit



LAMPIRAN B

PERHITUNGAN NILAI KONDUKTIVITAS PROTON

Konduktivitas proton pada membran (σ , S/cm) dapat dihitung menggunakan data yang diperoleh dengan Persamaan 1 sebagai berikut,

$$\text{Konduktifitas} = \frac{L}{AR}$$

keterangan:

L = ketebalan membran (cm)

A= luas area membran (cm²)

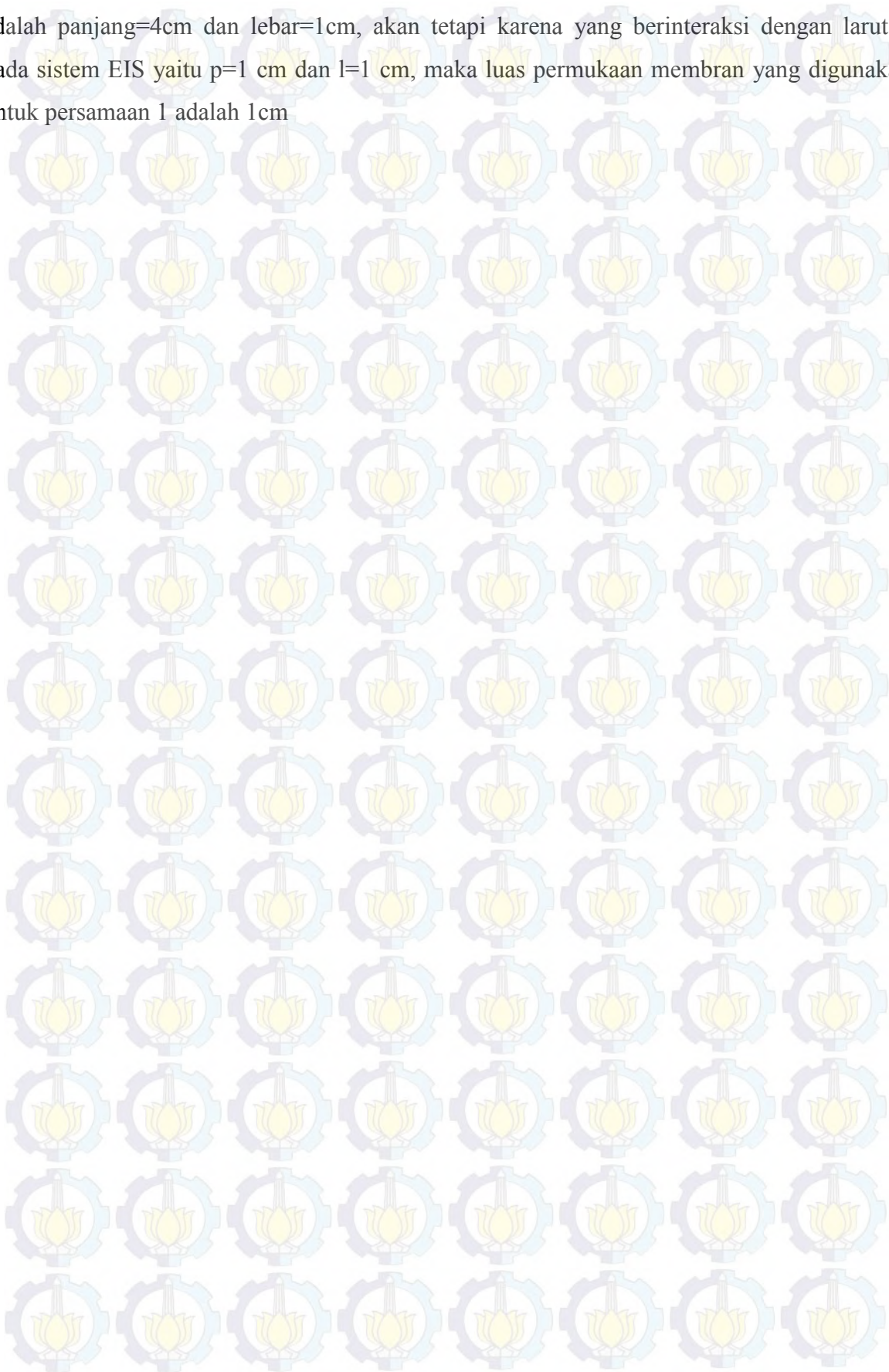
R= tahanan membran pada keadaan khusus diperoleh dari hasil pengukuran EIS (Hendrana dkk, 2007).

Pada Tabel 1 besarnya nilai tahanan membran, ketebalan membran, luas area membran dan nilai konduktivitas.

Variasi	Suhu	R (Ω)	L (cm)	A(cm ²)	σ (S/cm)
Kitosan + zeolit	kamar (25°C)	66.3990	0.027	1	4,080 x 10 ⁻⁴
	60°C	47.3220		1	5,720 x 10 ⁻⁴
	80°C	31.9940		1	8,440 x 10 ⁻⁴
PEI 16% + zeolit + kitosan	kamar (25°C)	61.8330	0.046	1	7,440 x 10 ⁻⁴
	60°C	55.5760		1	8,280 x 10 ⁻⁴
	80°C	52.1320		1	8,840 x 10 ⁻⁴
PEI 19% + zeolit + kitosan	kamar (25°C)	105.2900	0.051	1	4,880 x 10 ⁻⁴
	60°C	88.7180		1	5,760 x 10 ⁻⁴
	80°C	57.3210		1	9,800 x 10 ⁻⁴
PEI 22% + zeolit + kitosan	kamar (25°C)	72.0520	0.049	1	6,360 x 10 ⁻⁴
	60°C	49.4850		1	9,880 x 10 ⁻⁴
	80°C	51.3580		1	9,520 x 10 ⁻⁴
PEI 25% + zeolit + kitosan	kamar (25°C)	13.3680	0.054	1	4,340 x 10 ⁻³
	60°C	7.3218		1	7,376 x 10 ⁻³
	80°C	5.8620		1	9,360 x 10 ⁻³

Hasil dari uji menggunakan alat EIS didapatkan data berupa kurva dan besarnya tahanan membran, yang nantinya digunakan untuk menghitung nilai konduktivitas menggunakan Persamaan 1. Data lain untuk menghitung Persamaan 1 yaitu ketebalan

membran dan luas area membran, dimana luas area membran yang digunakan untuk uji EIS adalah panjang=4cm dan lebar=1cm, akan tetapi karena yang berinteraksi dengan larutan pada sistem EIS yaitu $p=1$ cm dan $l=1$ cm, maka luas permukaan membran yang digunakan untuk persamaan 1 adalah 1cm



LAMPIRAN C

KURVA EIS MEMBRAN KOMPOSIT KITOSAN/ZEOLIT-A DENGAN PENAMBAHAN POLIETERIMIDA

